

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

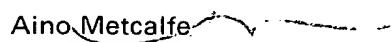
To:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
D-51368 Leverkusen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 15 February 2000 (15.02.00)	
Applicant's or agent's file reference Le A 33 445	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP99/10322	International filing date (day/month/year) 22 December 1999 (22.12.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 24 December 1998 (24.12.98)
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
24 Dec 1998 (24.12.98)	198 60 136.0	DE	07 Febr 2000 (07.02.00)
24 Dec 1998 (24.12.98)	198 60 134.4	DE	07 Febr 2000 (07.02.00)
24 Dec 1998 (24.12.98)	198 60 141.7	DE	07 Febr 2000 (07.02.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

Date of mailing (day/month/year)
23 August 2000 (23.08.00)

To:
Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

International application No.
PCT/EP99/10322

Applicant's or agent's file reference
Le A 33 445

International filing date (day/month/year)
22 December 1999 (22.12.99)

Priority date (day/month/year)
24 December 1998 (24.12.98)

Applicant

REIHS, Karsten et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
07 July 2000 (07.07.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Manu Berrod

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year)
07 June 2001 (07.06.01)

To:
WOLFF, Felix Kutzenberger & Wolff Theodor-Heuss-Ring 23 50668 Köln ALLEMAGNE

Applicant's or agent's file reference
SY0006PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/EP99/10322

International filing date (day/month/year)
22 December 1999 (22.12.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

the applicant the inventor the agent the common representative

Name and Address

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
D-51368 Leverkusen
Germany

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

0214 30 71166

Facsimile No.

0214 30534 82

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

the person the name the address the nationality the residence

Name and Address

WOLFF, Felix
Kutzenberger & Wolff
Theodor-Heuss-Ring 23
50668 Köln
Germany

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

0221 - 973 111 0

Facsimile No.

0221 - 973 111 10

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

Please note the appointment of the new agent of records.

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input checked="" type="checkbox"/> other: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

N. Wagner

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
D-51368 Leverkusen
ALLEMAGNEKB-RP
Patente und Lizenzen

6. Juli 2000

EINGANG
BAYER AG LEVERKUSEN

Date of mailing (day/month/year) 06 July 2000 (06.07.00)

Applicant's or agent's file reference Le A 33 445
--

IMPORTANT NOTICE

International application No. PCT/EP99/10322	International filing date (day/month/year) 22 December 1999 (22.12.99)	Priority date (day/month/year) 24 December 1998 (24.12.98)
---	---	---

Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU,CN,JP,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD,GE,
GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,
OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 06 July 2000 (06.07.00) under No. WO 00/39240

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

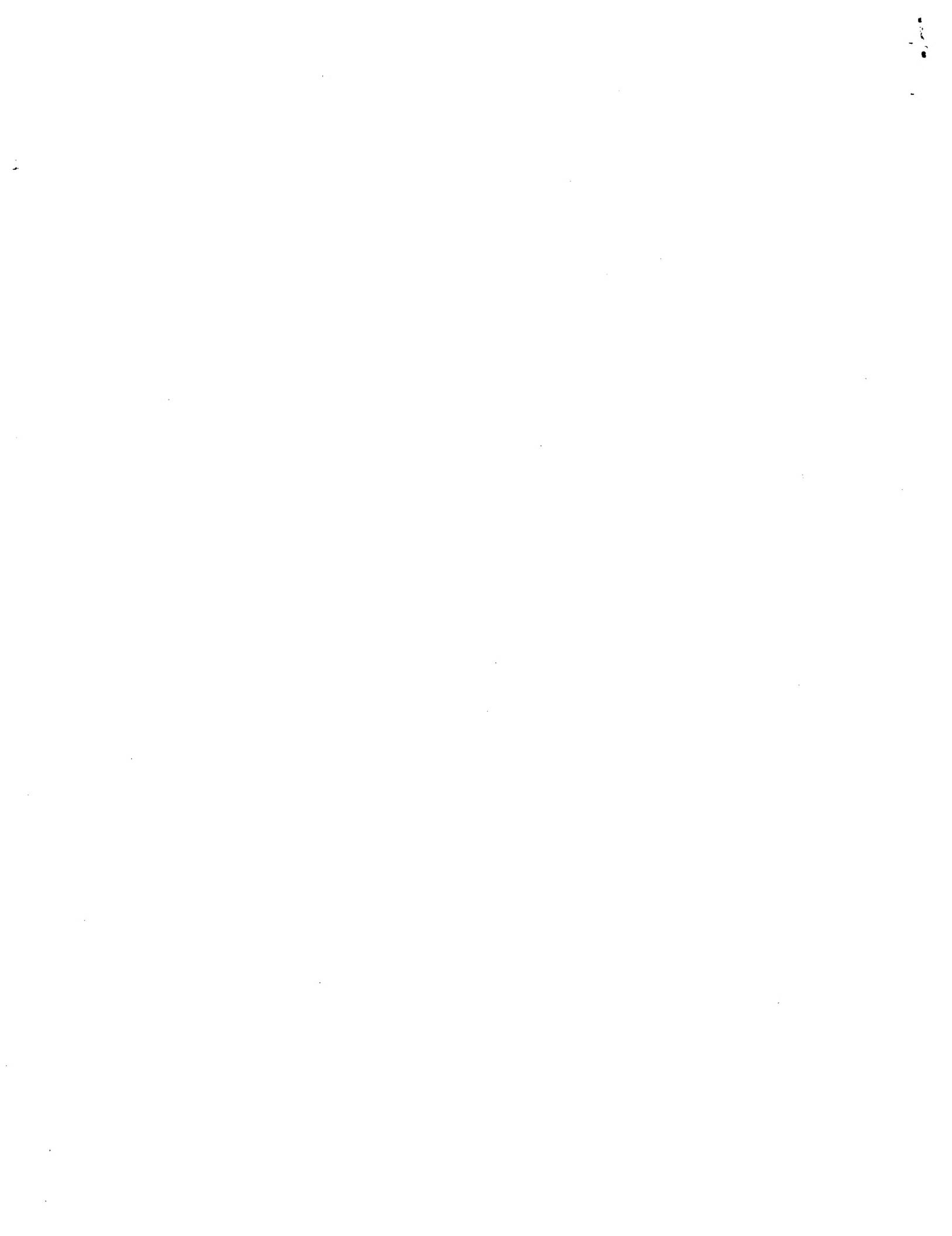
J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Continuation of Form PCT/IB/308

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

Date of mailing (day/month/year) 06 July 2000 (06.07.00)	IMPORTANT NOTICE
Applicant's or agent's file reference Le A 33 445	International application No. PCT/EP99/10322
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	



PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C09K 3/18	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/39240 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10322	(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Dezember 1999 (22.12.99)	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(30) Prioritätsdaten: 198 60 136.0 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE 198 60 134.4 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE 198 60 141.7 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE	(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): <u>R</u> EIHS, Karsten [DE/DE]; Suevenstrasse 9, D-50679 Köln (DE). <u>D</u> UFF, Daniel-Gordon [GB/DE]; Alte Landstrasse 140, D-51373 Leverkusen (DE). <u>W</u> IESSMEIER, Georg [DE/DE]; Hahnenweg 1, D-51061 Köln (DE). <u>V</u> OETZ, Matthias [DE/DE]; Piusstrasse 62, D-50823 Köln (DE). <u>K</u> IJLSTRA, Johan [NL/DE]; Morsbroicher Strasse 29, D-51375 Leverkusen (DE). <u>R</u> ÜHLE, Dieter [DE/DE]; Im Kerberich 29 b, D-51519 Odenthal (DE). <u>K</u> ÖHLER, Burkhard [DE/DE]; Wiesdorfer Platz 10, D-51373 Leverkusen (DE).	(76) Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

(54) Title: ULTRAPHOBIC SURFACE(54) Bezeichnung: ULTRAPHOBIC OBERFLÄCHE

(57) Abstract

The invention relates to a structured surface with ultraphobic properties. Said surface has a surface topography in which the value of the integral of a function S: $S(\log f)=a(f)\cdot f$, which gives a relationship between the spatial frequencies f of the individual Fourier components and their amplitudes a(f) is at least 0.5 between the integration limits $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1})=-3$ and $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1})=3$. The surface consists of a hydrophobic or oleophobic material or is coated with a hydrophobic or oleophobic material.

(57) Zusammenfassung

Es wird eine strukturierte Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften und ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Die Oberfläche weist eine Oberflächentopographie auf, bei der die Ortsfrequenzen f der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden a(f) ausgedrückt durch das Integral der Funktion S: $S(\log f)=a(f)\cdot f$ errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1})=-3$ und $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1})=3$, mindestens 0,5 beträgt und besteht aus einem hydrophoben oder oleophoben Material oder ist mit einem hydrophoben oder oleophoben Material beschichtet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Ultraphobe Oberfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft eine ultraphobe Oberfläche, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Die Oberfläche weist eine Oberflächentopographie auf, bei der die Ortsfrequenzen f der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden $a(f)$ ausgedrückt durch das Integral der Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

10

errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, mindestens 0,5 beträgt und besteht aus einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material oder ist mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material beschichtet.

15

Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als 90° beträgt und daß der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet. Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel $> 150^\circ$ und dem o.g. Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser aber auch mit Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

20

25

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel bis 150° auf.

Aus der WO 96/04123 sind ebenfalls Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen bekannt. In dieser Patentanmeldung wird unter anderem gelehrt, die gewünschten Oberflächenstrukturen bereits bei der Herstellung eines Formkörpers aus hydrophoben Polymeren zu schaffen, in dem die Formkörper von vornherein in Formen hergestellt werden, deren Oberfläche das Negativ der gewünschten Oberflächenstruktur aufweist. Diese Vorgehensweise hat jedoch den Nachteil, dass erst das Negativ der gewünschten Oberflächenstruktur hergestellt werden muss, bevor ein Gegenstand mit der gewünschten Oberflächenstruktur abgeformt werden kann. Beim Herstellen der Negativform wie oben beschrieben, können außerdem Fehler in der Oberfläche auftreten, die den positiven Abdruck aus hydrophobem Polymer hinsichtlich seiner Oberflächeneigenschaften beeinträchtigen.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel $\geq 150^\circ$, sowie bevorzugt einen Abrollwinkel $\leq 10^\circ$ aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens 10 μl aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

Ein besonderes Problem ist, daß sich die ultraphobe Eigenschaft an Oberflächen von unterschiedlichstem Material mit durchweg verschiedener Oberflächenstruktur zeigt, wie aus den oben genannten Beispielen ersichtlich ist. Es fehlt bislang ein Verfahren, das in der Lage ist, die ultraphobe Eigenschaft einer Oberfläche materialunabhängig zu bestimmen. Weitere Aufgabe der Erfindung ist es daher ein Verfahren zu finden, mit dem sich materialunabhängig Oberflächen auf die ultraphobe Eigenschaft prüfen lassen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine strukturierte Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine Oberflächentopographie aufweist, bei der der Wert des Integrals einer Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1),$$

die einen Zusammenhang zwischen den Ortsfrequenzen f der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden $a(f)$ gibt, zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, mindestens 0,5 beträgt und aus einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material besteht oder mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material beschichtet ist.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Dekan von größer als 90° zeigt.

Vorzugsweise beträgt das genannte Integral der Funktion (1) $> 0,6$.

Bevorzugt ist eine ultraphobe Oberfläche, die einen Kontaktwinkel gegenüber Wasser von mindestens 150°, insbesondere von mindestens 155°, aufweist.

5 Die ultraphobe Oberfläche oder ihr Substrat besteht bevorzugt aus Metall, Kunststoff, Glas oder keramischem Material.

Besonders bevorzugt ist das Metall aus der Reihe Beryllium, Magnesium, Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Gallium, Yttrium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhenium, 10 Palladium, Silber, Cadmium, Indium, Zinn, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Hafnium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Thallium, Blei, Wismut, insbesondere Titan, Aluminium, Magnesium, Nickel oder einer Legierung der genannten Metalle ausgewählt.

15 Ganz besonders bevorzugt ist das Metall der ultraphoben Oberfläche eine Aluminium-Magnesium Legierung, insbesondere bevorzugt AlMg₃.

20 Der für die ultraphobe Oberfläche oder ihr Substrat geeignete Kunststoff ist ein duroplastischer oder thermoplastischer Kunststoff.

Der duroplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe: Diallylphthalat-Harz, Epoxid-Harz, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk und ungesättigtes Polyesterharz ausgewählt.

25 Der thermoplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe: thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz, kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid,

Polyurethan, Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen möglichen Mischungen der genannten Polymere ausgewählt.

5 Insbesondere eignen sich folgende thermoplastischen Polymere als Substrat für die erfindungsgemäße Oberfläche:

10 Polyolefine wie Polyethylen hoher und niedriger Dichte, d. h. Dichten von 0,91 g/cm³ bis 0,97 g/cm³, die nach bekannten Verfahren, Ullmann (4.) 19, Seite 167 ff., Winnacker-Küchler (4.) 6, 353 bis 367, Elias u. Vohwinkel, Neue Polymere Werkstoffe für die industrielle Anwendung, München, Hanser 1983, hergestellt werden können.

15 Weiterhin eignen sich Polypropylene mit Molekulargewichten von 10.000 g/mol bis 1.000.000 g/mol, die nach bekannten Verfahren, Ullmann (5.) A10, Seite 615 ff., Houben-Weyl E20/2, Seite 722 ff., Ullmann (4.) 19, Seite 195 ff., Kirk-Othmer (3.) 16, Seite 357 ff., hergestellt werden können.

20 Es sind aber auch Copolymerisate der genannten Olefine oder mit weiteren α-Olefinen möglich, wie beispielsweise Polymere aus Ethylen mit Buten, Hexen und/oder Octen, EVA (Ethylenvinylacetatcopolymerisate), EBA (Ethylenethylacrylatcopolymerisate), EEA (Ethylenbutylacrylatcopolymerisate), EAS (Acrylsäure-ethylencopolymerisate), EVK (Ethylenvinylcarbazolcopolymerisate), EPB (Ethylen-Proylen-Blockcopolymere), EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisate), PB (Polybutylene), PMP (Polymethylpentene), PIB (Polyisobutylene), NBR (Acrylnitril-butadiencopolymerisate), Polyisoprene, Methyl-butylencopolymerisate, Isopren-isobutylencopolymerisate.

25 Herstellungsverfahren: solche Polymerisate sind z. B. in Kunststoff-Handbuch, Band IV, München, Hanser Verlag, Ullmann (4.) 19, Seite 167 ff, Winnacker-Küchler (4.) 6, 353 bis 367,

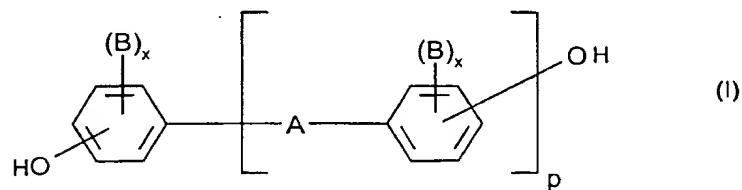
Elias u. Vohwinkel, Neue Polymere Werkstoffe, München, Hanser 1983,

Franck u. Biederick, Kunststoff Kompendium Würzburg, Vogel 1984,

offenbart.

Erfindungsgemäß geeignete thermoplastische Kunststoffe sind auch

thermoplastische, aromatische Polycarbonate insbesondere solche auf Basis der Diphenole der Formel (I)



worin

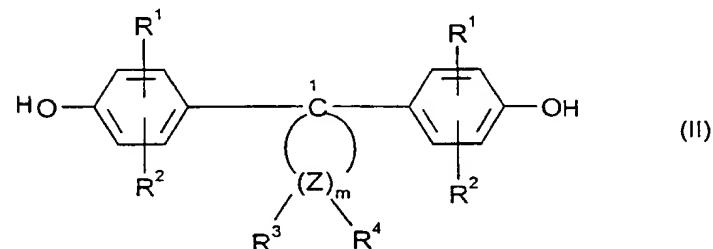
A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S-, -SO₂-, -O-, -CO-, oder ein C₆-C₁₂-Arylen-Rest, der gegebenenfalls mit weiteren, Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann,

die Reste B, unabhängig voneinander, jeweils ein C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Benzyl, Halogen, bevorzugt Chlor, Brom,

x unabhängig voneinander, jeweils 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 bedeuten,

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (II),



worin

R¹ und R², unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Benzyl,

5 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

R³ und R⁴ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

und

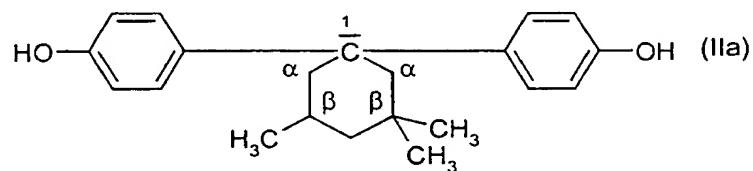
Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R³ und R⁴ gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Geeignete Diphenole der Formel (I) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

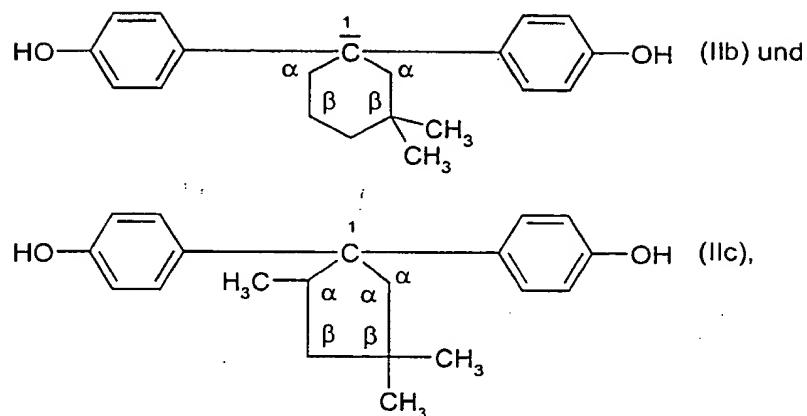
Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

20

Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind Dihydroxydiphenylcycloalkane mit 5 und 6 Ring-C-Atomen im cycloaliphatischen Rest [(m = 4 oder 5 in Formel (II)] wie beispielsweise die Diphenole der Formeln



25



wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexyn (Formel IIc) beson-

ders bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen, beispielsweise

5 Phloroglucin,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,

10 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,

1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,

Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,

2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,

2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isopropyl)-phenol,

20 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol,

2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan,

Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester,

Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,

Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und

25 1,4-Bis-((4',4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol.

Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoësäure, Trimesinsäure, Trimellitsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

5

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die mol-Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

10 Die zum Einsatz kommenden aromatischen Polycarbonate können teilweise durch aromatische Polyestercarbonate ausgetauscht werden.

Aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung 15 aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

20

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate und/oder aromatischer Polyestercarbonate kann z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung der Kettenabbrecher und gegebenenfalls unter 25 Verwendung der trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweiger erfolgen.

Weiterhin sind als thermoplastische Kunststoffe Styrol-Copolymerisate von einem 30 oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren (Vinylmonomeren) geeignet, wie beispielsweise von Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-

substituierte Maleinimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Die Copolymerisate sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

5

Bevorzugte Styrol-Copolymerisate sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol und/oder kernsubstituiertem Styrol mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-substituiertem-Maleinimid.

10

Besonders bevorzugte Gewichtsverhältnisse im thermoplastischen Copolymerisat sind 60 bis 95 Gew.-% der Styrolmonomeren und 40 bis 5 Gew.-% der weiteren Vinylmonomeren.

15

Besonders bevorzugte Copolymerisate sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

20

Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die Copolymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000 g/mol.

25

Besonders bevorzugte Copolymerisate sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die bevorzugt durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

30

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%.

5

Anstelle von Styrol können die Polymeren auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, enthalten.

10 Die Molekulargewichte (Zahlenmittel \bar{M}_n) der Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60 000 bis 200 000 g/mol. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

15

Geeignet als thermoplastische Kunststoffe sind auch Ppropf-Copolymerisate. Diese umfassen Ppropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, 20 Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Toughened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Ppropfpolymerisate sind partiell vernetzt und 25 besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

30 Bevorzugt zum Einsatz kommende Ppropf-Copolymerisate sind z.B. Copolymerisate aus Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestern gepropft auf Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen

Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

5

Besonders bevorzugte Polymerisate sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

10 Die Pfropf-Copolymerisate können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspension, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

Als thermoplastische Polyamide können Polyamid 66 (Polyhexamethylenadipinamid) oder Polyamide von cyclischen Lactamen mit 6 bis 15 12 C-Atomen, bevorzugt von Laurinlactam und besonders bevorzugt ϵ -Caprolactam = Polyamid 6 (Polycaprolactam) oder Copolyamide mit Hauptbestandteilen 6 oder 66 oder Abmischungen mit Hauptbestandteil der genannten Polyamide verwendet werden. Bevorzugt ist durch aktivierte anionische Polymerisation hergestelltes Polyamid 6 oder durch aktivierte anionische Polymerisation hergestelltes 20 Copolyamid mit Hauptbestandteil Polycaprolactam.

Als keramische Materialien eignen sich Metalloxide, Metallcarbide, Metallnitride der oben genannten Metalle sowie Verbunde dieser Materialien.

25 Die Oberflächentopographie einer beliebigen Oberfläche lässt sich grundsätzlich durch eine Zusammensetzung aus Fourierkomponenten der Ortsfrequenzen f_x und f_y und der zu den Frequenzen zugehörigen Amplituden $a(f_x)$ und $a(f_y)$ beschreiben. $\lambda_x=f_x^{-1}$ und $\lambda_y=f_y^{-1}$ sind dabei die Strukturlängen der Koordinaten x und y.

In der Technik ist die Verwendung der sog. spektralen Leistungsdichte $S_2(f_x, f_y)$ 30 gebräuchlich. Die gemittelte spektrale Leistungsdichte ist proportional zum Mittelwert aller quadratischen Amplituden bei den jeweiligen Ortsfrequenzen f_x und

f_y. Handelt es sich um eine isotrope Oberfläche, läßt sich die Oberflächentopographie durch eine, über den Polarwinkel gemittelte spektrale Leistungsdichte PSD(f) charakterisieren. Die spektrale Leistungsdichte PSD(f) ist immer noch eine zweidimensionale Funktion der Dimension [Länge]⁴, bei der jedoch beide
5 Richtungen identisch sind und nur eine betrachtet wird. Diese Berechnung ist z.B. in der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 in Gleichung (2) beschrieben.

Je nachdem welches Meßverfahren zur Bestimmung der Topographie eingesetzt wird, resultiert die spektrale Leistungsdichte unmittelbar, oder muß durch eine
10 Fourier-Transformation von Höhenprofildaten der Topographie in die PSD(f) umgerechnet werden. Diese Umrechnung ist z.B. in der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 beschrieben, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt.

15 Die Oberflächentopographie einer ultraphoben Oberfläche unter einem Flüssigkeitstropfen weist Erhebungen und Vertiefungen auf, deren Höhe bzw. Tiefe zwischen 0,1 nm und 1 mm variieren. Aufgrund dieser enormen Bandbreite ist es derzeit noch nicht möglich, die Oberflächentopographie mit einem einzigen Meßverfahren zu bestimmen, so daß 3 Meß- und Auswertungsverfahren miteinander kombiniert werden
20 müssen, um die Oberflächentopographie genau bestimmen zu können. Diese Meßverfahren sind:

1. Weißlichtinterferometrie (WLI)
2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)
- 25 3. Rastertunnelmikroskopie (STM).

Mit diesen Meßverfahren wird die PSD(f) jeweils abschnittsweise in relativ schmalen überlappenden Ortfrequenzbereichen Δf bestimmt. Anschließend wird diese abschnittsweise ermittelte spektrale Leistungsdichte zu der gesamten PSD(f) im Ortsfrequenzbereich von f=10⁻³ μm⁻¹ bis f=10³ μm⁻¹ zusammengesetzt. Die Technik des Zusammensetzens von abschnittsweise ermittelten PSD-Kurven ist z.B. bei C. Ruppe
30

und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 10 gezeigt, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt.

Weiβlichtinterferometrie (WLI) wird zur Bestimmung der spektralen Leistungsdichte im Ortsfrequenzbereich von $\Delta f = 1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1} - 1 \mu\text{m}^{-1}$, eingesetzt, wobei mit dem:

Meßfeld: $1120 \mu\text{m} \times 1120 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 9 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$ bis $2 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$,

dem Meßfeld: $280 \mu\text{m} \times 280 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ bis $9 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$,

dem Meßfeld: $140 \mu\text{m} \times 140 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 7 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ bis $2 \times 10^0 \mu\text{m}^{-1}$ vermessen wird.

Bei dieser Meßmethode wird ein Höhenprofil $z(x, y)$ mit einem Weiβlichtinterferometer bestimmt, wobei z die Höhe über einer beliebigen Referenzhöhe z_0 an dem jeweiligen Ort x bzw. y ist. Der genaue Versuchsaufbau und das Meßverfahren kann aus R.J. Recknagel, G. Notni, Optics Commun. 148, 122-128 (1998) entnommen werden. Die Umrechnung des Höhenprofils $z(x, y)$ erfolgt analog dem Vorgehen bei der unten beschriebenen Rasterkraftmikroskopie bzw. Rastertunnelmikroskopie.

Rasterkraftmikroskopie (AFM) wird zur Bestimmung der spektralen Leistungsdichte im Ortsfrequenzbereich von $\Delta f = 1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1} - 1 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$ eingesetzt und ist ein dem Fachmann allgemein bekanntes Meßverfahren, bei dem ein Höhenprofil $z_{m,n}$ der Oberfläche mit einem Rasterkraftmikroskop im Kontakt- oder Tapping-Modus aufgenommen wird. Bei diesem Meßverfahren werden unterschiedliche Scancärente (Abtastbereiche) $L \times L$ eingesetzt. Mit diesen Abtastbereichen und der Anzahl der Datenpunkte N errechnet sich die minimale bzw. maximale Ortsfrequenz, die pro Abtastbereich untersucht werden kann, wobei gilt: $f_{\max} = N/2L$ bzw. $f_{\min} = 1/L$. Vorzugsweise werden 512 Meßpunkte pro Abtastbereich eingesetzt, so daß im Abtastbereich $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ bis $5 \mu\text{m}^{-1}$,

im Abtastbereich $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 1 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$ bis $3 \times 10^1 \mu\text{m}^{-1}$,

und im Abtastbereich $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 1 \mu\text{m}^{-1}$ bis $3 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$ vermessen wird.

5 Das Höhenprofil $z_{m,n}$ wird auf eine beliebige Referenzhöhe z_0 bezogen. m, n sind Meßpunkte in x- bzw. y-Richtung, die in einem äquidistanten Abstand ΔL aufgenommen werden. Die Höhenprofildaten werden gemäß den Gleichungen 1 und 2 der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 in die gemittelte spektrale Leistungsdichte PSD umgerechnet.

10 Rastertunnelmikroskopie (STM) wird zur Bestimmung der spektralen Leistungsdichte im Ortsfrequenzbereich von $\Delta f = 1 \times 10^1 \mu\text{m}^{-1} - 1 \times 10^3 \mu\text{m}^{-1}$ eingesetzt und ist ein dem Fachmann allgemein bekanntes Meßverfahren, bei dem ein Höhenprofil $z_{m,n}$ der Oberfläche mit einem Rastertunnelmikroskop aufgenommen wird. Auch bei diesem Meßverfahren werden unterschiedliche Abtastbereiche $L \times L$ eingesetzt. Mit diesen Abtastbereichen und der Anzahl der Datenpunkte N errechnet sich die minimale bzw. maximale Ortsfrequenz, die pro Abtastbereich untersucht werden kann, wobei gilt:

20 $f_{\max} = N/2L$ bzw. $f_{\min} = 1/L$. Vorzugsweise werden 512 Meßpunkte pro Abtastbereich eingesetzt, so daß im

Abtastbereich $0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 2 \mu\text{m}^{-1}$ bis $5 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$,

Abtastbereich $0,2 \mu\text{m} \times 0,2 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

25 $\Delta f = 5 \mu\text{m}^{-1}$ bis $1 \times 10^3 \mu\text{m}^{-1}$,

Abtastbereich $0,1 \mu\text{m} \times 0,1 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 1 \times 10^1 \mu\text{m}^{-1}$ bis $3 \times 10^3 \mu\text{m}^{-1}$

vermessen wird.

30 Das Höhenprofil $z_{m,n}$ wird auf eine beliebige Referenzhöhe z_0 bezogen. m,n sind Meßpunkte in x- bzw. y-Richtung, die in einem äquidistanten Abstand ΔL

aufgenommen werden. Die Höhenprofildaten werden gemäß den Gleichungen 1 und 2 der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 in die gemittelte spektrale Leistungsdichte PSD umgerechnet.

- 5 Der genaue Versuchsaufbau und die Durchführung von AFM und STM Messungen ist z.B. in der Veröffentlichung von S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, Surface Analysis with STM and AFM, VCH, Weinheim 1996, insbesondere auf den Seiten 47-62 beschrieben.
- 10 Die mit den unterschiedlichen Meßverfahren bzw. mit den unterschiedlichen Abtastbereichen erhaltenen PSD-Kurven, werden zu einer Kurve PSD(f) im Ortsfrequenzbereich von $10^{-3} \text{ } \mu\text{m}^{-1}$ bis $10^3 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$ zusammengesetzt. Die Zusammensetzung der PSD(f)-Kurve erfolgt gemäß einer Vorgehensweise wie sie bei C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 10-11 beschrieben ist. Die Figuren 1 - 4 zeigen das Ergebnis für PSD(f) Kurven in doppeltlogarithmischer Darstellung, aufgetragen als $\log (\text{PSD}(f) / \text{nm}^4)$ als Funktion von $\log (f / \mu\text{m}^{-1})$.
- 15 Spektrale Leistungsdichten von dieser Art sind auch für viele andere Oberflächen seit langem bekannt und für verschiedenste Zwecke gebräuchlich, vgl. z.B. J. C. Stover, Optical Scattering, 2nd Edition, SPIE Press, Bellingham, Washington, USA 1995, Kapitel 2, Seite 29ff. und Kapitel 4, Seite 85ff..
- 20 Um eine bessere Veranschaulichung der Topographie der Oberflächen für die hier verfolgten Zwecke zu erreichen, wird aus den spektralen Leistungsdichten PSD(f) eine ortsfrequenzabhängige Amplitude a(f) der sinusförmigen Fourierkomponenten 25 errechnet. Hierzu verwendet man die Formeln (4.19) auf Seite 103 sowie die Tabelle 2.1 auf Seite 34 und Tabelle 2.2 auf Seite 37 aus . J. C. Stover, Optical Scattering, 2nd Edition, SPIE Press, Bellingham, Washington, USA 1995.
- 25 Die mit den zugehörigen Strukturlängen $\lambda=f^{-1}$ normierten Amplituden a(f) der sinusförmigen Fourierkomponenten sind in den Figuren 5 - 8 gegen die logarithmische Ortsfrequenz $\log(f / \mu\text{m}^{-1})$ in der Funktion S als

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

aufgetragen. Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß eine Oberfläche, die man mit einer Struktur versieht, bei der das Integral der Funktion

5 $S(\log f) = a(f) \cdot f$ errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $f_1/\mu\text{m}^{-1} = -3$ und $f_2/\mu\text{m}^{-1} = 3$, größer 0,5 beträgt und die aus hydrophobem Material besteht oder mit hydrophobem Material beschichtet ist, ultraphobe Eigenschaften aufweist, so daß ein Wassertropfen auf dieser Oberfläche in der Regel einen Randwinkel $> 150^\circ$ aufweist.

10 Diese völlig überraschende neue Erkenntnis ermöglicht die Vorhersage von vielen Details zu möglichen Verfahrensschritten bei der Herstellung von ultraphoben Oberflächen. Die Kernaussage der Erkenntnis ist folgende: Die Figuren 5-8 zeigen die mit den Wellenlängen $\lambda=f^1$ normierten Strukturamplituden $a(f) \cdot f$ für verschiedene Frequenzen f auf der logarithmischen Frequenzskala $\log(f)$. Eine Wert 15 für $a(f) \cdot f = 0,5$ bedeutet beispielsweise, dass die normierte Amplitude, also die „Rauheit“ dieser Fourierkomponente das 0,5 fache ihrer Wellenlänge $\lambda=f^1$ beträgt. Das Integral der Gleichung (1) sagt somit aus, dass

- 20
- der Mittelwert aller normierten Amplituden $a(f) \cdot f$ bei den einzelnen verschiedenen Frequenzen einen Wert von 0,5 überschreiten muss, d.h. die über alle Frequenzen gemittelte Rauigkeit maximiert werden muss, um zu einer ultraphoben Oberfläche zu gelangen.
 - verschiedene Ortsfrequenzen mit dem gleichen Gewicht in diese Summe eingehen (durch die $\log(f)$ Darstellung). Es ist somit unbedeutend in welchem Frequenzbereich die einzelnen Rauigkeiten liegen.

25 Auf der Basis dieser Erkenntnis weiß der Fachmann, dass beispielsweise die Aufrauhung einer Oberfläche durch kugelförmige Partikel einer einheitlichen Größe ungünstig ist. Günstig ist jedoch die zusätzliche Aufrauhung der Partikelloberflächen durch kleinere Strukturen, z.B. durch kleine Partikel, die auf den großen aufsitzen oder anhaften, nicht aber neben den großen Partikeln getrennt vorliegen.

Weiterhin wird deutlich, dass beispielsweise bei der Aufrauhung einer Oberfläche durch Einbringung von Kratzern (z.B. durch Schleifpartikel) darauf zu achten ist, dass die Vertiefungen einer Kratzspur ihrerseits wieder möglichst rauh sein müssen innerhalb der nächsten Größenordnung der Abmessung. Ist dies nicht der Fall, sind
5 die primären Vertiefungen ihrerseits wieder in einem weiteren Arbeitsgang aufzurauen.

Dabei sei bemerkt, daß die hier beschriebene neue Erkenntnis keine Einschränkung hinsichtlich der Form oder des Profils der Vertiefungen bzw. rauen Strukturen macht. Beim Beispiel von rauen Partikeln, die auf eine Oberfläche aufgebracht werden und die notwendige Struktur für eine ultraphobe Oberfläche bilden, können die feineren Unterstrukturen auf den Partikeln selbst eine völlig andere Form haben (d.h. ein anderes Ortsfrequenzspektrum) als die Struktur, die die Partikel selber auf der Oberfläche bilden.
10

15 Mit der Bestimmung frequenzabhängiger Amplituden der Fourierkomponenten mit Hilfe der spektralen Leistungsdichte in der oben genannten Form wird darüber hinaus eine nicht bekannte Möglichkeit eröffnet, unterschiedliche Materialien mit völlig unterschiedlicher Oberflächenstruktur auf ihre ultraphobe Eigenschaft hin zu prüfen und eine Charakterisierung zu erreichen.
20

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Prüfung von Oberflächen auf ultraphobe Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche dünn-schichtig mit einem Edelmetall oder GaAs als Haftvermittler, insbesondere mit Gold,
25 insbesondere einer Schichtdicke von 10 bis 100nm, durch Zerstäubung beschichtet, mit einem Phobierungshilfsstoff, bevorzugt mit Dekanthiol beschichtet wird, anschließend die Oberflächentopographie, insbesondere mittels einer Kombination von Rastertunnelmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Weißlichtinterferometrie analysiert wird und aus den gemessenen Daten die Ortsfrequenzen f der einzelnen
30 Fourierkomponenten und deren Amplituden $a(f)$ ausgedrückt durch das Integral der Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$
5 gebildet wird und ggf. zusätzlich der Randwinkel von Wasser auf der so behandelten
Oberfläche gemessen wird.

Durch die Beschichtung mit einem Haftvermittler (typischerweise Gold von 10 bis
100 nm) und die Wahl eines einheitlichen Phobierungsmittels wird die Untersuchung
unterschiedlichster Materialien, deren Oberfläche grundsätzlich zur Ausbildung
ultraphober Oberflächeneigenschaften geeignet ist, materialunabhängig möglich. So
werden verschiedene Oberflächenstrukturen untereinander vergleichbar.

Bevorzugt ist eine ultraphobe Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ober-
fläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsmittel, insbe-
sondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenz-
flächenaktiven Verbindung aufweist.
15

Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger
20 Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um
kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Ver-
bindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis „Surfactants Europa, A Dictionary of Surface
Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of
Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

25 Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate,
Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinatamide,
Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und
Ligninische Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

5 Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxylate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide, Alkypolyglykoside, Alkylsulfide und Alkyldisulfide. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren 10 Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100 %, besonders 15 bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylsulfide, perfluorierte Alkyldisulfide, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

20 Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse $M_w > 500$ bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und 25 Copolymerisate, Ppropf- und Ppropfcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.

30 Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-

Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbe-

5 sondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkylnaphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.

10 Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

15 In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C₆-C₂₂-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

25 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Form, die das Negativ einer für eine ultraphobe Oberfläche geeigneten Oberflächentopographie aufweist, mit einer Mischung aus einem Kunststoff und einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Additiv, das sich beim Aushärten als dünner Film zwischen 30 der Formoberfläche und dem Kunststoffformkörper abscheidet, abgeformt wird.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Form mit einem Polymer abgegossen und der Polymer-Formkörper anschließend mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

- 5 Eine Form im Sinne der Erfindung ist jede beliebige Form, die mit Polymeren oder Polymermischungen ausgegossen werden kann. Diese Form weist eine Oberfläche auf, deren Oberflächentopographie das Negativ zu einer beliebigen ultraphoben Oberfläche ist.
- 10 Vorzugsweise entspricht die Oberflächentopographie einer ultraphoben Oberfläche jedoch der einer gebeizten, eloxierten und gesealten (d.h. mit Heißwasser oder Wasserdampf behandelten) Aluminium-Oberfläche, wie sie durch die in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 19860138.7 offenbarten Verfahren erhältlich sind, wobei die Oberflächen keinen hydrophoben Überzug 15 aufweisen müssen. Dabei wird die Oberfläche eines Aluminiumträgers, insbesondere durch eine saure elektrochemische Beizung, eine anodische Oxidation, sowie in heißem Wasser oder Wasserdampf einer Temperatur von 50 bis 100°C behandelt, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet.
- 20 Das Abformen der Oberfläche kann je nach verwendetem Material durch Ausgießen oder Anspritzen mit verflüssigtem oder gelöstem thermoplastischen Kunststoff bzw. mit noch nicht ausgehärtetem Kunststoff erfolgen. Entsprechende Techniken sind bekannt und dem Fachmann der Kunststofftechnik geläufig.
- 25 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Oberfläche von einer positiven Form, die eine für eine ultraphobe Oberfläche geeignete Oberflächenstruktur aufweist, mit einer Mischung aus einem Kunststoff und einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Additiv, das sich beim 30 Aushärten als dünner Film zwischen der Formoberfläche und dem Kunststoffformkörper abscheidet, abgeformt wird.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Form mit einem Polymer abgegossen und der Polymer-Formkörper anschließend mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

5

Eine Form im Sinne der Erfindung ist jede beliebige Form, die mit Polymeren oder Polymermischungen ausgegossen werden kann. Diese Form weist eine Oberfläche auf, deren Oberflächentopographie das Negativ zu einer beliebigen Oberfläche ist, die strukturelle Voraussetzung für eine ultraphobe Oberfläche bietet.

10

Vorzugsweise entspricht die Oberflächentopographie einer ultraphoben Oberfläche jedoch der einer gebeizten, eloxierten und gesealten (d.h. mit Heißwasser oder Wasserdampf behandelten) Aluminium-Oberfläche, wie sie durch die in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 19860138.7 offenbarten Verfahren erhältlich sind, wobei die Oberflächen keinen hydrophoben Überzug aufweisen müssen. Dabei wird die Oberfläche eines Aluminiumträgers, insbesondere durch eine saure elektrochemische Beizung, eine anodische Oxidation, sowie in heißem Wasser oder Wasserdampf einer Temperatur von 50 bis 100°C behandelt, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet.

15

Das Abformen der Oberfläche kann je nach verwendetem Material durch Ausgießen oder Anspritzen mit verflüssigtem oder gelöstem thermoplastischen Kunststoff bzw. mit noch nicht ausgehärtetem Kunststoff erfolgen. Entsprechende Techniken sind bekannt und dem Fachmann der Kunststofftechnik geläufig.

20

Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass eine Oberfläche, deren Topographie die Voraussetzungen für eine ultraphobe Oberfläche aufweist, direkt abgeformt werden kann und aus dem erhaltenen Negativ wieder eine ultraphobe Oberfläche resultiert. Durch diese Verfahrensweise erübrigtsich die aufwendige Erstellung eines Negatives der Topographie einer ultraphoben Oberfläche, wie sie vom Stand der Technik gelehrt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultraphobe Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, $\geq 155^\circ$ beträgt. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die durch das
5 erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen ultraphoben Oberflächen.

Für die Durchführung beider Abformverfahren geeignete Kunststoffe sind duroplastische oder thermoplastische Kunststoffe.

10 Der duroplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe: Diallylphthalat-Harz, Epoxid-Harz, Harmstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk und ungesättigtes Polyesterharz ausgewählt.

15 Der thermoplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe: thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz, kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid, Polyurethan, Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen möglichen
20 Mischungen der genannten Polymere ausgewählt.

Die Form wird erfindungsgemäß mit einer Mischung ausgegossen die aus einem Polymer wie PC oder PMMA und einem hydrophoben und/oder oleophoben Additiv besteht, das sich beim Aushärten als dünner Film zwischen der Formoberfläche des
25 Negativs und dem gebildeten Polymerformkörper abscheidet.

Als Additiv sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie
30 z.B. im Verzeichnis „Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents

available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Additive sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingninische Verbindungen.

Als kationische Additive sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

Amphotere Additive sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Additive sind beispielsweise: Alkoxylate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide, Alkypolyglykoside, Alkylsulfide und Alkyldisulfide. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z.B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Besonders bevorzugt sind Additive bei denen 1 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylsulfide, perfluorierte Alkyldisulfide, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

Bevorzugt werden als polymere Additive zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse $M_w > 500$ bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Additive können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner

können diese polymeren Additive Homo- und Copolymerisate, Ppropf- und Ppropfcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.

Besonders bevorzugte polymere Additive sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Additive, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkylnaphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.

Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphthalen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Additiv aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C₆-C₂₂-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

Durch diese Verfahrensweise muss der Formkörper nicht mehr mit einem hydrophoben und oder oleophoben Überzug versehen werden, so dass gegebenenfalls ein Verfahrensschritt eingespart wird.

Die erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen haben unter anderem den Vorteil, daß sie selbstreinigend sind, wobei die Selbstreinigung dadurch erfolgen kann, daß die Oberfläche von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt wird.

5 Durch die ultraphobe Eigenschaft der Oberfläche bedingt, rollen die Wassertropfen auf der Oberfläche ab und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Topfen ab und werden somit von der ultraphoben Oberfläche entfernt. Diese Selbstreinigung funktioniert nicht nur mit Wasser sondern auch mit Öl.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff, der eine erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche aufweist.

15 Für die erfindungsgemäßen Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die folgenden Verwendungen der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen:

Mit der ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

20

Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Behandlung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispieldhaft seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlchränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

25

Die erfindungsgemäßen Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

30 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

5

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der ultraphoben Oberfläche als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als transparente Scheibe im Falle von transparentem Substratmaterial oder als 10 Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge oder Gewächshäuser.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der ultraphoben Oberfläche als Beschichtung für Gefäße, in denen Flüssigkeiten gehandhabt werden z.B. um sie zu 15 dosieren oder um sie darin durchzuleiten. Diese Gefäße können z.B. Kanülen, Schläuche oder Aufbewahrungsgefäß sein.

15

20

25

25

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften auf Basis einer AlMg₃ Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche gereinigt, geätzt, anodisch oxidiert, in kochendem Wasser passiviert, ggf. mit einem Edelmetall als Haftvermittler, insbesondere mit Gold einer Schichtdicke von 10 bis 100nm beschichtet, insbesondere durch Zerstäubung beschichtet wird und mit einem hydrophoben Material, insbesondere mit einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung als Phobierungshilfsstoff beschichtet wird.

Anstelle der Verwendung des Integrals der Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

30

in den Grenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$ mit einem Wert größer 0,5 für die Beschreibung der ultraphoben Oberfläche kann ebenso das Integral der Funktion F

5

$$F(\log f) = 3 + \log(a(f) \cdot f) \quad (2)$$

10

im Intervall $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ bis $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$ verwendet werden. Im Bereich positiver Werte für F muss der Wert dieses Integrals größer 5 betragen, um eine Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften zu ergeben. Die Beschreibung mit Hilfe der Funktion F wurde bereits in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 19860136.0 verwendet.

15

Die Beschreibung (1) mit Hilfe der Funktion S hat jedoch den Vorteil, dass der Wert des Integrals von $S(\log f)$ sehr anschaulich ist. Dieser ist nämlich proportional zu der auf logarithmischer Frequenzskala im Intervall $-3 \leq \log(f/\mu\text{m}^{-1}) \leq 3$ gemittelten normierte Amplitude aller Fourierkomponenten $\langle a(f) \cdot f \rangle$. Die gefundene Bedingung zur Herstellung ultraphober Oberflächen lautet somit kurz: Der auf logarithmischer Frequenzskala bestimmte normierte Mittelwert aller Fourier-Amplituden $\langle a(f) \cdot f \rangle$ muss größer sein als $0,5/6 = 0,08$. Für eine „durchschnittliche“ Frequenz sollte die Fourieramplitude somit mindestens ca. 8% der Strukturlänge sein.

20

Um die Vergleichbarkeit der beiden Beschreibungen (1) und (2) zu erkennen, sind die Beispiele 1-6 am Schluss in Figur 10 und 11 wie in der Patentanmeldung DE 19860136.0 zusätzlich mit Hilfe der Funktion F angegeben.

25

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Figuren in den Beispielen erläutert.

Figur 1 Darstellung der PSD(f)-Kurven von erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen der Beispiele 1-6

30

Figur 2 Darstellung der PSD(f)-Kurven von erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen der Beispiele 7-9

- Figur 3 Darstellung der PSD(f)-Kurven von erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen der Beispiele 10-11
- 5 Figur 4 Darstellung der PSD(f)-Kurven von erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen der Beispiele 12-13
- Figur 5 Darstellung der frequenzabhängigen Amplituden $a(f)$ der Fourierkomponenten von erfindungsgemäßen Oberflächen der Beispiele 1-6
- 10 Figur 6 Darstellung der frequenzabhängigen Amplituden $a(f)$ der Fourierkomponenten von erfindungsgemäßen Oberflächen der Beispiele 7-9
- 15 Figur 7 Darstellung der frequenzabhängigen Amplituden $a(f)$ der Fourierkomponenten von erfindungsgemäßen Oberflächen der Beispiele 10-11
- 20 Figur 8 Darstellung der frequenzabhängigen Amplituden $a(f)$ der Fourierkomponenten von erfindungsgemäßen Oberflächen der Beispiele 12-13
- 25 Figur 9 Darstellung des Wasserrandwinkels als Funktion des Integrals der Funktion $S(\log f) = a(f) \cdot f$ errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$ für die verschiedenen Beispielloberflächen 1-13
- 30 Figur 10 Frequenzabhängige Amplituden $a(f)$ der Fourierkomponenten von erfindungsgemäßen Oberflächen der Beispiele 1-6 in der Form $F(\log f)$ in doppeltlogarithmischer Darstellung (entsprechend der Darstellung in der deutschen Anmeldung DE 19860136.0).

5

Figur 11 Darstellung des Wasserrandwinkels als Funktion des Integrals der Funktion $F(\log f)$ errechnet im Bereich positiver Werte von F im Intervall $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$ für die verschiedenen Beispieleoberflächen 1-6 (entsprechend der Darstellung in der deutschen Anmeldung DE 19860136.0).

Beispiele**Allgemeine Vorbemerkungen zu den Beispielen****5 1. Bestimmung der Oberflächentopographie**

Zur Bestimmung der Oberflächentopographie wurde die Oberfläche mit einem Rastertunnelmikroskop, mit einem Rasterkraftmikroskop, mit Weißlichtinterferometrie und mit winkelaufgelöster Lichtstreuung analysiert.

10

Für die Rastertunnelmikroskopie wurde ein Nanoscope III, Digital Instruments, Santa Barbara, Kalifornien eingesetzt, das im Konstantstrom-Modus betrieben wurde. Die Messung wurde an Luft bei Raumtemperatur mit einer mechanisch gezogenen Platin-Iridium-Spitze durchgeführt. Als Scanfläche L^2 wurden nacheinander die Flächen $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $200 \times 200 \text{ nm}^2$ und $50 \times 50 \text{ nm}^2$ mit jeweils $N^2 = 512 \times 512$ Datenpunkten in Schrittweiten $\Delta L = N/L$ verwendet.

15

20

Die Höhenprofildaten werden gemäß den Gleichungen 1 und 2 der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 in die gemittelte spektrale Leistungsdichte PSD umgerechnet.

25

Die Rasterkraftmikroskopie wurde mit einem DIMENSION 3000 Rasterkraftmikroskop der Firma Digital Instruments, Santa Barbara, USA im Kontakt-Modus durchgeführt. Die Messung wird an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Spitze hat einen Radius von ca. 10nm. Als Scanfläche L^2 werden nacheinander die Flächen $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ mit jeweils $N^2 = 512 \times 512$ Datenpunkten in Schrittweiten $\Delta L = N/L$ verwendet.

30

Für die Weißlichtinterferometrie wurde ein LEICA DMR Mikroskop der Firma Leica, Wetzlar verwendet. Die Meßfelder betrugen $140 \times 140 \mu\text{m}^2$, $280 \times 2800 \mu\text{m}^2$, $1120 \times 1120 \mu\text{m}^2$ und $2800 \times 2800 \mu\text{m}^2$ mit jeweils 512×512 Datenpunkten.

Die mit den oben genannten Messverfahren erhaltenen PSD(Δf)-Kurven wurden dann zu einer einzigen PSD(f)-Kurve zusammengesetzt und doppeltlogarithmisch gemäß Fig. 1-4 aufgetragen, wobei die spektrale Leistungsdichte PSD mit nm⁴ und die Ortsfrequenz f mit μm^{-1} dimensionslos gemacht wurde.

2. Berechnung der frequenzabhängigen Amplituden a(f):

Die frequenzabhängigen Amplituden a(f) werden aus den PSD(f) Kurven gemäß folgender Formel bestimmt.

$$a(f) = \sqrt{4\pi \int_{f/\sqrt{D}}^{f\sqrt{D}} PSD(f') f' df'} \approx 2f \sqrt{\pi PSD(f) \log D}$$

Als Konstante D, die die Breite des Integrationsintervalls bestimmt und innerhalb dessen die Funktion PSD(f) als konstant betrachtet wird, wurde hier in allen Fällen der Wert D=1,5 verwendet.

Diese Formel entspricht prinzipiell der Berechnung von ortsfrequenzabhängigen Amplituden, die auch in J.C. Stover, Optical Scattering, 2nd Edition, SPIE Press Bellingham, Washington, USA 1995 in Formel (4.19) auf Seite 103, sowie in Tabelle 2.1 auf Seite 34 und Tabelle 2.2 auf Seite 37 beschrieben ist.

20 Beispiel 1

Ein walzpoliertes AlMg3-Blech mit einer Fläche von 35x35mm² und einer Dicke von 0,5mm wurde mit destilliertem Chloroform, anschließend 20s in wässriger NaOH (5g/l) bei 50°C entfettet.

Danach wurde 20s in H₃PO₄ (100g/l) vorgebeizt, 30s in dest. Wasser gespült und 90s in einer Mischung von HCl/H₃BO₃ (je 4g/l) bei 35°C und 120mA/cm² bei 35V Wechselspannung elektrochemisch gebeizt.

Nach 30s Spülung in dest. Wasser und 30s alkalischer Spülung in wässriger NaOH (5g/l) wurde erneut 30s in dest. Wasser gespült und anschließend 90s in H₂SO₄ (200g/l) bei 25°C mit 30mA/cm² bei 50V Gleichspannung anodisch oxidiert.

Danach wurde 30s in dest. Wasser, dann 60s bei 40°C in NaHCO₃ (20 g/l), dann wieder 30s in dest. Wasser gespült und 1 Stunde bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 167° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl ab.

Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 1 in Figur 1 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden S(log f), errechnet zwischen Integrationsgrenzen log (f₁ / µm⁻¹) = -3 und log (f₂ / µm⁻¹) = 3, beträgt 0,81.

20 Beispiel 2

Bei diesem Beispiel wurde ein AlMg3-Blech genau wie bei Beispiel 1 behandelt und beschichtet, jedoch zusätzlich, vor der Goldbeschichtung 20s in 1M NaOH geätzt, anschließend 30s in dest. Wasser, dann in Ethanol gespült und 1 Stunde bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 161° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl ab.

Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 2 in Figur 1 aufgetragen.

- 5 Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,58.

Vergleichsbeispiel 3

- 10 Bei diesem Beispiel wurde ein AlMg3-Blech genau wie bei Beispiel 2 behandelt und beschichtet, jedoch 120s in 1M NaOH geätzt.

15 Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 150° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ nicht ab.

Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 1 in Figur 3 aufgetragen.

- 20 Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,46.

Vergleichsbeispiel 4

- 25 In diesem Beispiel wurde ein Substrat aus Polycarbonat $35 \times 35\text{mm}^2$ und einer Dicke von 1mm mit einer 200nm dicken Aluminiumschicht zur Zerstäubung beschichtet. Anschließend wurde die Probe 30 Minuten in dest. Wasser bei 100°C behandelt, dann 30s in dest. Wasser bei Raumtemperatur gespült und 1 Stunde bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

Die so behandelte Probe wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

5

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 135° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μ l nicht ab.

10 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 4 in Figur 1 aufgetragen.

15 Das Integral der normierten Fourier-Amplituden S(log f), errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,28.

Vergleichsbeispiel 5

20 In diesem Beispiel wurde ein walzpoliertes AlMg3-Blech mit einer Fläche von 35x35mm² und einer Dicke von 0,5mm mit destilliertem Chloroform entfettet. Nach 30s Spülung in dest. Wasser wurde anschließend 600s in H₂SO₄ (200g/l) bei 20°C mit 10mA/cm² bei 35V Gleichspannung anodisch oxidiert. Danach wurde in dest. Wasser gespült und 1 Stunde bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

25 Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 122° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl nicht ab.

- 5 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 5 in Figur 1 aufgetragen.

10 Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,14.

Vergleichsbeispiel 6

15 Es wurde ein unbehandelter polierter einkristalliner Si-Wafer mit 200nm Gold bedampft und die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

20 Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 115° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl nicht ab.

25 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 6 in Figur 1 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,04.

Vergleichsbeispiel 7

In diesem Beispiel wurde ein Substrat aus Polycarbonat 35x35mm² und einer Dicke von 1mm mit einer 100nm dicken Aluminiumschicht zur Zerstäubung beschichtet.

5 Anschließend wurde die Probe 3 Minuten in dest. Wasser bei 100°C behandelt, dann 30s in dest. Wasser bei Raumtemperatur gespült und 1 Stunde bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

10 Die so behandelte Probe wurde mit einer etwa 100nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

15 Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 147° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl nicht ab.

20 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 1 in Figur 2 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden S(log f), errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,39.

25 Beispiel 8

In diesem Beispiel wurde eine Probe genau wie in Beispiel 7 hergestellt. Als Goldschicht wurde jedoch im Unterschied zu Beispiel 7 eine Dicke von 50 nm verwendet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 154° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl ab.

- 5 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 2 in Figur 2 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen
10 Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,53.

Vergleichsbeispiel 9

15 In diesem Beispiel wurde ein walzpoliertes AlMg3-Blech mit einer Fläche von 35x35mm² und einer Dicke von 0,5mm mit destilliertem Chloroform entfettet. Anschließend wurde die Probe 20s in dest. Wasser bei 100°C behandelt. Danach wurde in Ethanol gespült und 1 Stunde bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

20 Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

25 Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 130° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl nicht ab.

30 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 3 in Figur 2 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,15.

Vergleichsbeispiel 10

5

In diesem Beispiel wurde ein polierter einkristalliner Si(100) Wafer durch Elektronenstrahlverdampfung bei einer Substrattemperatur von 520K mit der Schichtfolge Substrat-HLHL bedampft ($H = \text{LaF}_3$, $L = \text{MgF}_2$). Als Einzelschichtdicken wurden für H eine Dicke von 100nm, für L eine Dicke von 116nm verwendet. Die Präparation entspricht der Veröffentlichung von S. Jakobs, A. Duparré und H. Truckenbrodt, Applied Optics 37, 1180 (1998).

10

Die so behandelte Probe wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

15

20

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 120° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ nicht ab.

Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 1 in Figur 3 aufgetragen.

25

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,10.

Vergleichsbeispiel 11

In diesem Beispiel wurde eine Probe wie im Beispiel 10 hergestellt. Die Schichtfolge beträgt hier anstelle Substrat-(HL)² jedoch: Substrat-(HL)⁸.

5

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 130° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μ l nicht ab.

- 10 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 2 in Figur 3 aufgetragen.

- 15 Das Integral der normierten Fourier-Amplituden S(log f), errechnet zwischen Integrationsgrenzen log (f₁ / μ m⁻¹) = -3 und log (f₂ / μ m⁻¹) = 3, beträgt 0,23.

Beispiel 12

- 20 In diesem Beispiel wurde eine Probe in der gleichen Weise wie in der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 19935326.3 beschrieben hergestellt. Cyclo-{SiO(CH₃)[(CH₂)₂Si(OH)(CH₃)₂]}₄ (nachfolgend: D4-Silanol), wurde wie in DE 196 03 241 beschrieben, hergestellt.

- 25 4,1 g AEROSIL® R 812 (Degussa) werden in 28,5 g 1-Methoxy2-propanol, 5,0 g D4-Silanol und 6,5 g Tetraethoxysilan dispergiert. Dazu werden 1,1g 0,1N p-Toluolsulfonsäure zugegeben und die Mischung eine Stunde bei Raumtemperatur (23°C) gerührt. Danach wird die erhaltene Lacklösung auf Glas mit einem Filmziehrahmen von 120 μ m Nassfilmdicke appliziert. Nach Abdampfen der flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur wurde die Beschichtung im einem Umlufttrockenschrank bei 130 °C eine Stunde im Umlufttrockenschrank gehärtet.

30

Die so behandelte Probe wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

5

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 165° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μ l ab.

10 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 1 in Figur 4 aufgetragen.

15 Das Integral der normierten Fourier-Amplituden S(log f), errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,71.

Beispiel 13

20 In diesem Beispiel wurde eine Probe wie in Beispiel 12 hergestellt, wobei anstelle der Zugabe von 1,1g p-Toluolsulfonsäure hier 2,3g HCl hinzugegeben wurden.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 157° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μ l ab.

25

Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 2 in Figur 4 aufgetragen.

30 Das Integral der normierten Fourier-Amplituden S(log f), errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0.60.

Beispiel 14**Negativabformung:**

5 In diesem Beispiel wird mit Hilfe einer Polymerlösung ein Negativabdruck einer ultraphoben Oberfläche hergestellt. Als Form wird die Oberfläche verwendet, die in Beispiel 1 erhalten wurde.

Auf diese Formoberfläche wurde ein ca. 20 µm dicker Film Poly(methylmethacrylat)
10 - co - perfluorooctadecylmethacrylat) $-[\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_3]_n-$ co $-[\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOC}_{18}\text{F}_{37})\text{CH}_3]_m-$, wobei das Verhältnis n/m = 10 ist; 50 Gew.-%ige Lösung in Butanon) mit Hilfe eines Filmziehrahmens gegossen, wobei 30% des Polymers in Methylenechlorid gelöst war. Nach dem Abtrocknen bei Raumtemperatur wurde aus dem Film ein 10 mm breiter Streifen mit einem Skalpell freigeschnitten, von der
15 Oberseite mit einem Tesafilm verstärkt und von der Form abgezogen.

Die Unterseite, die die Kontaktseite zu der Form war, wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Bedampfung mit n-Dekanthiol-Dampf bei Raumtemperatur in einem
20 geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 165° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl ab.

25

Beispiel 15**Positivabformung:**

In diesem Beispiel wird mit Hilfe einer Polymerlösung ein Positivabdruck einer
30 ultraphoben Oberfläche hergestellt. Als Form wird die Oberfläche verwendet, die in Beispiel 1 erhalten wurde.

Schritt 1: Herstellung eines Negativabdrucks der ultraphoben Formoberfläche

- Auf die Formoberfläche wurde ein ca. 100 μ m dicker Film aus Bisphenol-A-Polycarbonat ($M_n = 10000$) aus einer 50Gew%igen Lösung in Methylenechlorid mit Hilfe eines Filmziehrahmens gegossen. Nach dem Abtrocknen bei Raumtemperatur wurde aus dem Film ein 20mm breiter Streifen mit einem Skalpell freigeschnitten, von der Oberseite mit einem Tesafilm verstärkt und von der Form abgezogen.
- 10 Auf die (ursprünglich zur Form gewandten) Unterseite des Films wurde eine etwa 50 nm dicke Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Anschließend wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Perfluoroktanthiol in α,α,α -Trifluortoluol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, dann mit α,α,α -Trifluortoluol gespült und getrocknet.
- 15

Schritt 2: Abformen des Negativ-Abdrucks der Originaloberfläche mit einer Polymermischung, die ein oleophobes Polymer als Additiv enthält

- 20 Auf diese Formoberfläche wurde ein ca. 20 μ m dicker Film aus Polystyrol ($M_n=15000$) mit ca. 10 Gew.-% Poly(methylmethacrylat - co - perfluorooctadecylmethacrylat) ($-[\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_3]_n-$ co $-[\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOC}_{18}\text{F}_{37})\text{CH}_3]_m-$; n/m = 10) mit Hilfe eines Gießrahmens gegossen, wobei 30% der Polymermischung in Methylenechlorid gelöst war. Nach dem langsamen Abtrocknen bei Raumtemperatur (ca. 10h) wurde aus dem Film ein 10 mm breiter Streifen mit einem Skalpell freigeschnitten, von der Oberseite mit einem Tesafilm verstärkt und von der Form abgezogen.
- 25

Die Unterseite, die die Kontaktseite zu der Form war, wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24

Stunden durch Bedampfung mit n-Dekanthiol-Dampf bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

5 Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 164° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl ab.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der erfindungsgemäßen Beispiele und der Vergleichsbeispiele noch einmal zusammengefasst.

10

Es zeigt sich deutlich, dass nur bei ultraphoben Oberflächen, bei denen der Kontaktwinkel eines Wassertropfens, der auf der Oberfläche liegt > 150° ist, das Integral der Kurve $a(f) \cdot f = S(\log f)$ errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$, größer oder gleich 0,5 beträgt.

15

Ein positiver oder negativer Abdruck einer solchen ultraphoben Oberfläche liefert ebenfalls einen Randwinkel > 150°.

Tabelle 1

	Randwinkel	Integral
Beispiel 1	167°	0,81
Beispiel 2	161°	0,58
Vergleichsbeispiel 3	150°	0,46
Vergleichsbeispiel 4	135°	0,28
Vergleichsbeispiel 5	122°	0,14
Vergleichsbeispiel 6	115°	0,04
Vergleichsbeispiel 7	147°	0,39
Beispiel 8	154°	0,53
Vergleichsbeispiel 9	130°	0,15
Vergleichsbeispiel 10	120°	0,10
Vergleichsbeispiel 11	130°	0,23

	Randwinkel	Integral
Beispiel 12	165°	0,71
Beispiel 13	157°	0,60
Beispiel 14	165°	nicht bestimmt
Beispiel 15	164°	nicht bestimmt

Patentansprüche

1. Strukturierte Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Oberflächentopographie aufweist, bei der der Wert des Integrals einer Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1),$$

die einen Zusammenhang zwischen den Ortsfrequenzen f der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden $a(f)$ gibt, zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, mindestens 0,5 beträgt und aus einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material besteht oder mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material beschichtet ist.

2. Oberfläche nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Integral $> 0,6$ beträgt.
 3. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Kontaktwinkel von mindestens 150° und einen Abrollwinkel von $< 10^\circ$ aufweist.
 4. Ultraphobe Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Kontaktwinkel von mindestens 155° aufweist.
 5. Ultraphobe Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Metall oder Kunststoff besteht.
 6. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall aus der Reihe Beryllium, Magnesium, Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Aluminium, Gallium,

Yttrium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhenium, Palladium, Silber, Cadmium, Indium, Zinn, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Hafnium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Thallium, Blei, Wismut, insbesondere Titan, Aluminium, Magnesium und Nickel oder einer Legierung der genannten Metalle ausgewählt ist.

- 5 7. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall eine Aluminium - Magnesium Legierung, insbesondere AlMg_3 ist.
- 10 8. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff ein duroplastischer oder thermoplastischer Kunststoff ist.
- 15 9. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der duroplastische Kunststoff aus der Reihe: Diallylphthalat-Harz, Epoxid-Harz, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk und ungesättigtes Polyesterharz und der thermoplastische Kunststoff aus der Reihe: thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz, kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid, Polyurethan, Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen möglichen Mischungen der genannten Polymere ausgewählt ist.
- 20 10. Ultraphobe Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung aufweist.
- 25
- 30

11. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
12. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 10 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.
13. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräten. 10
14. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 10 als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.
15. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als transparente Scheibe oder als Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge oder Gewächshäuser. 20
16. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, auf Basis einer AlMg₃ Legierung, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche gereinigt, gebeizt, anodisch oxidiert, in kochendem Wasser passiviert, ggf. mit einem Edelmetall als Haftvermittler, insbesondere mit Gold einer Schichtdicke von 10 bis 100nm, insbesondere durch Zerstäubung beschichtet wird und mit einem hydrophoben Material, insbesondere mit einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung als Phobierungs-hilfsstoff beschichtet wird. 25

17. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften durch Abformen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Form, die das Negativ einer für eine ultraphobe Oberfläche geeigneten Oberflächentopographie aufweist, mit einer Mischung aus einem Kunststoff und einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Additiv, das sich beim Aushärten als dünner Film zwischen der Formoberfläche und dem Kunststoffformkörper abscheidet, abgeformt wird.
- 5
18. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften durch Abformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche von einer positiven Form, die eine für eine ultraphobe Oberfläche geeignete Oberflächenstruktur aufweist, mit einem Kunststoff, insbesondere einem duroplastischen oder thermoplastischen Polymer abgeformt und die Oberfläche des so erhaltenen Formkörpers mit dem Negativabdruck der Oberfläche der positiven Form gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht und anschließend mit einer hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen wird.
- 10
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer ein hydrophobes Polymer eingesetzt wird, bevorzugt Poly(methylmethacrylat-co-perfluorooctadecylmethacrylat) und ggf. die zusätzliche Beschichtung mit hydrophoben oder oleophoben Material weggelassen wird.
- 15
20. Verfahren gemäß Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Form das Negativ bzw. Positiv der Oberflächenstruktur einer gebeizten, eloxierten und mit Heißwasser von 50 bis 100°C behandelten und im wesentlichen Aluminium oder eine Aluminiumlegierung enthaltenden Oberfläche verwendet wird.
- 25
- 30
21. Verfahren gemäß Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Form das Negativ bzw. Positiv der Oberflächenstruktur einer

mikrostrukturierten, eloxierten, kalzinierten und im wesentlichen Aluminium oder eine Aluminiumlegierung enthaltenden Oberfläche verwendet wird.

22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet,
5 dass als Kunststoff ein duroplastischer Kunststoff oder ein thermoplastischer Kunststoff zum Abformen verwendet wird.
23. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der duroplastische Kunststoff aus der Reihe: Diallylphtalat-Harz, Epoxid-Harz, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-
10 Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk und ungesättigtes Polyesterharz ausgewählt ist.
24. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der thermoplastische Kunststoff aus der Reihe: thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz, kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid, Polyurethan, Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen
15 möglichen Mischungen der genannten Polymere ausgewählt ist.
25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 24, dadurch gekennzeichnet,
20 dass die Oberfläche des Formkörpers mit dem Abdruck eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung aufweist, oder ein solcher Phobierungshilfsstoff als Additiv zu damit verträglichen Polymeren eingesetzt ist, der die Oberfläche hydrophobiert.
- 30 26. Verfahren zur Prüfung von Oberflächen auf ultraphobe Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche mit einem Edelmetall oder GaAs

als Haftvermittler, insbesondere mit Gold, insbesondere einer Schichtdicke von 10 bis 100nm beschichtet, insbesondere bedampft wird, mit einem Phobierungshilfsstoff, bevorzugt mit Dekanthiol beschichtet wird, anschließend die Oberflächentopographie, insbesondere mittels einer Kombination von Rastertunnelmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Weißlichtinterferometrie analysiert wird und aus den gemessenen Daten die Ortsfrequenzen f sowie deren Strukturamplituden $a(f)$, sowie das Integral der Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ gebildet wird.

- 1 / 6 -

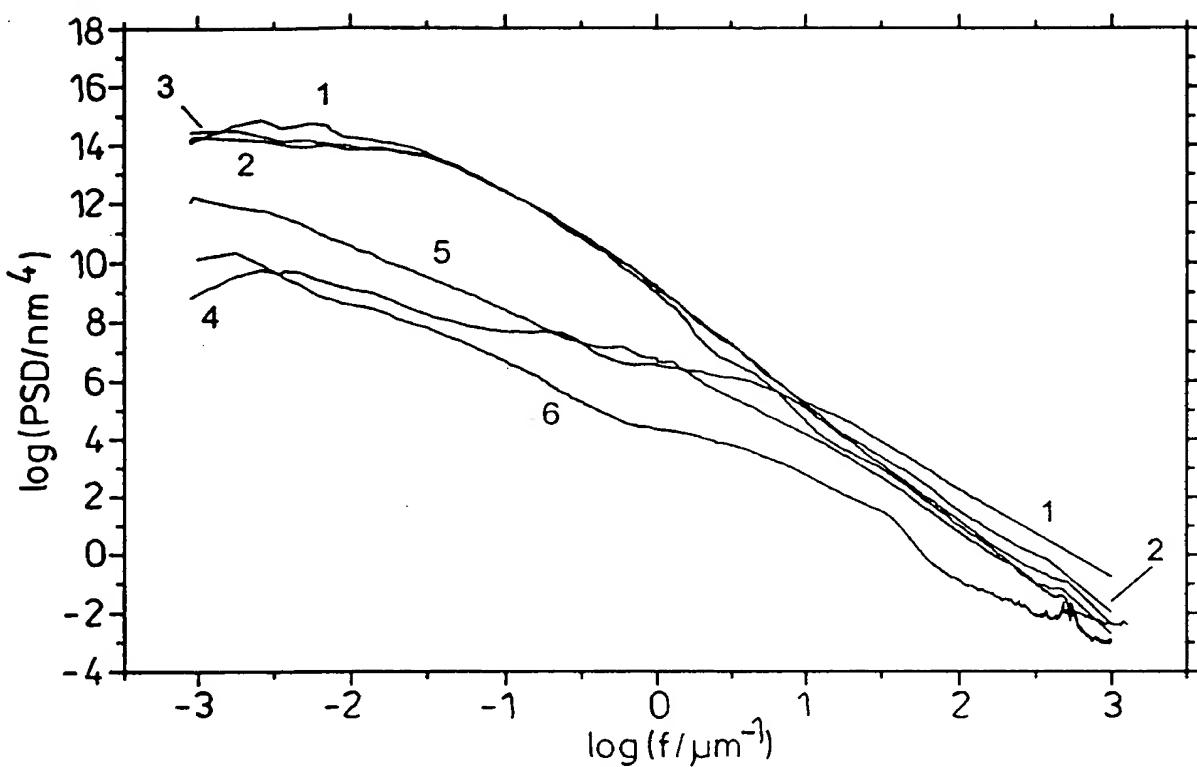
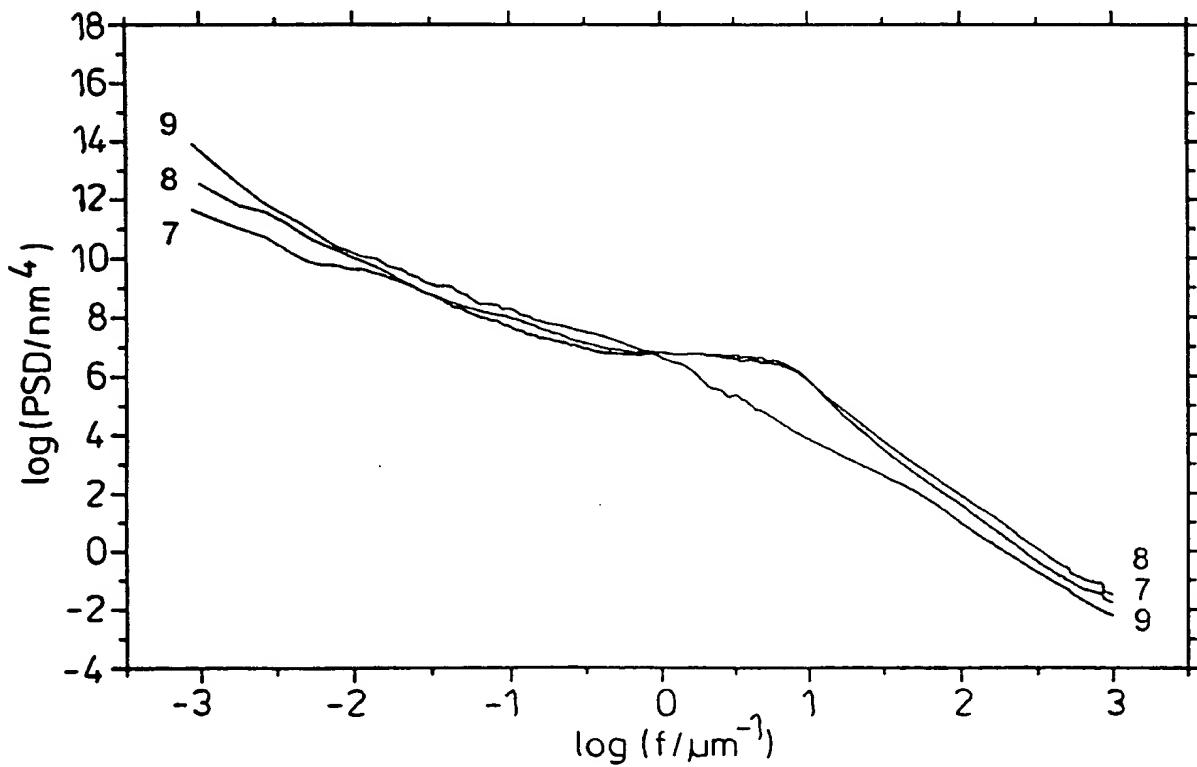
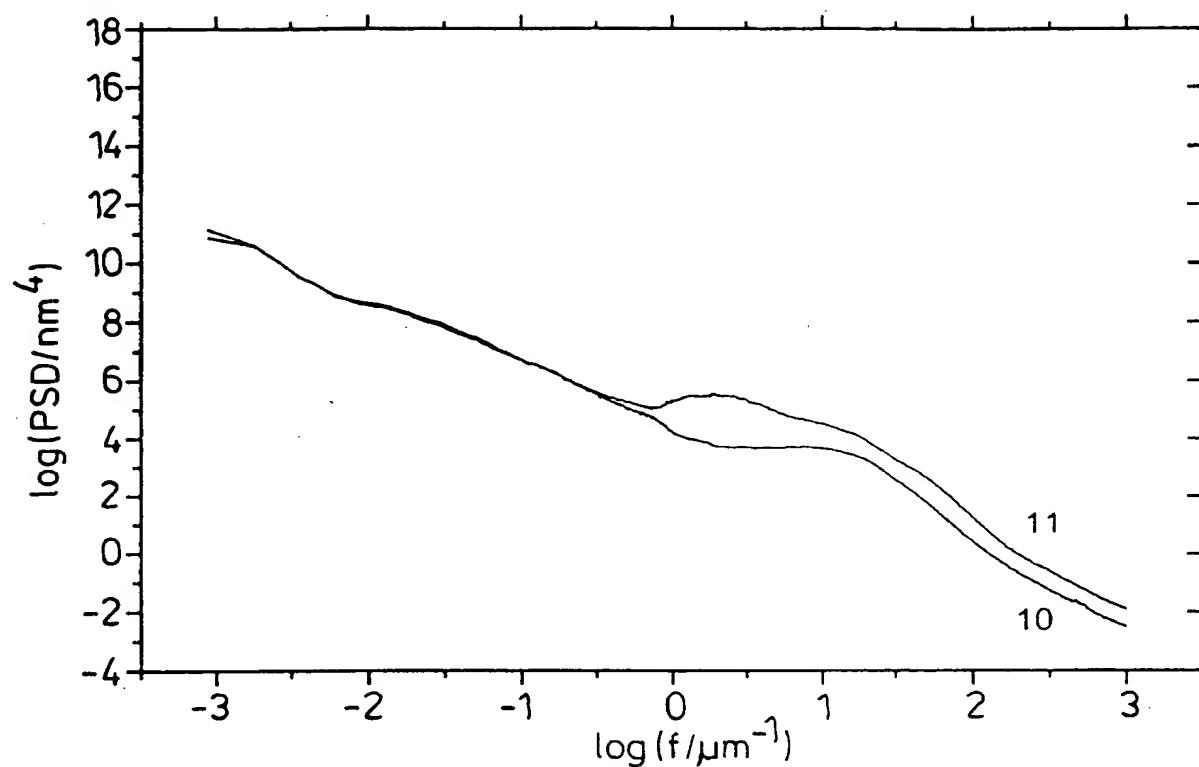
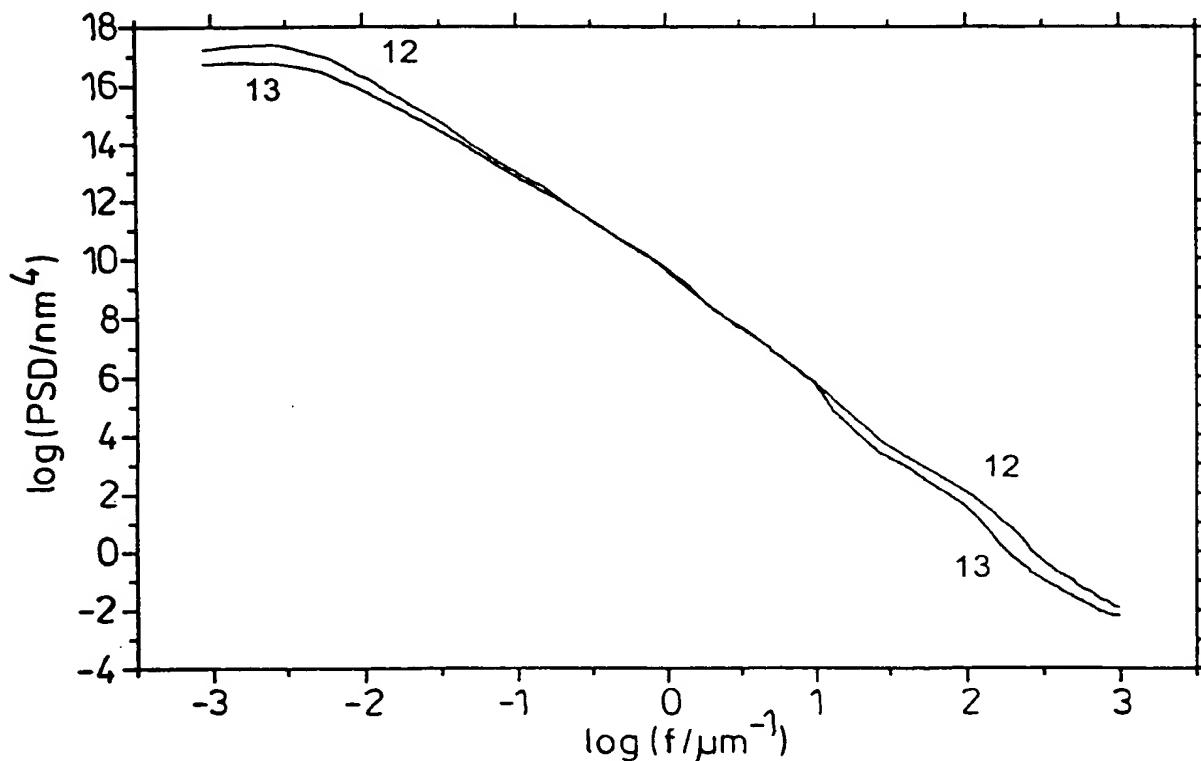
Fig. 1**Fig. 2**

Fig. 3

- 2 / 6 -

**Fig. 4**

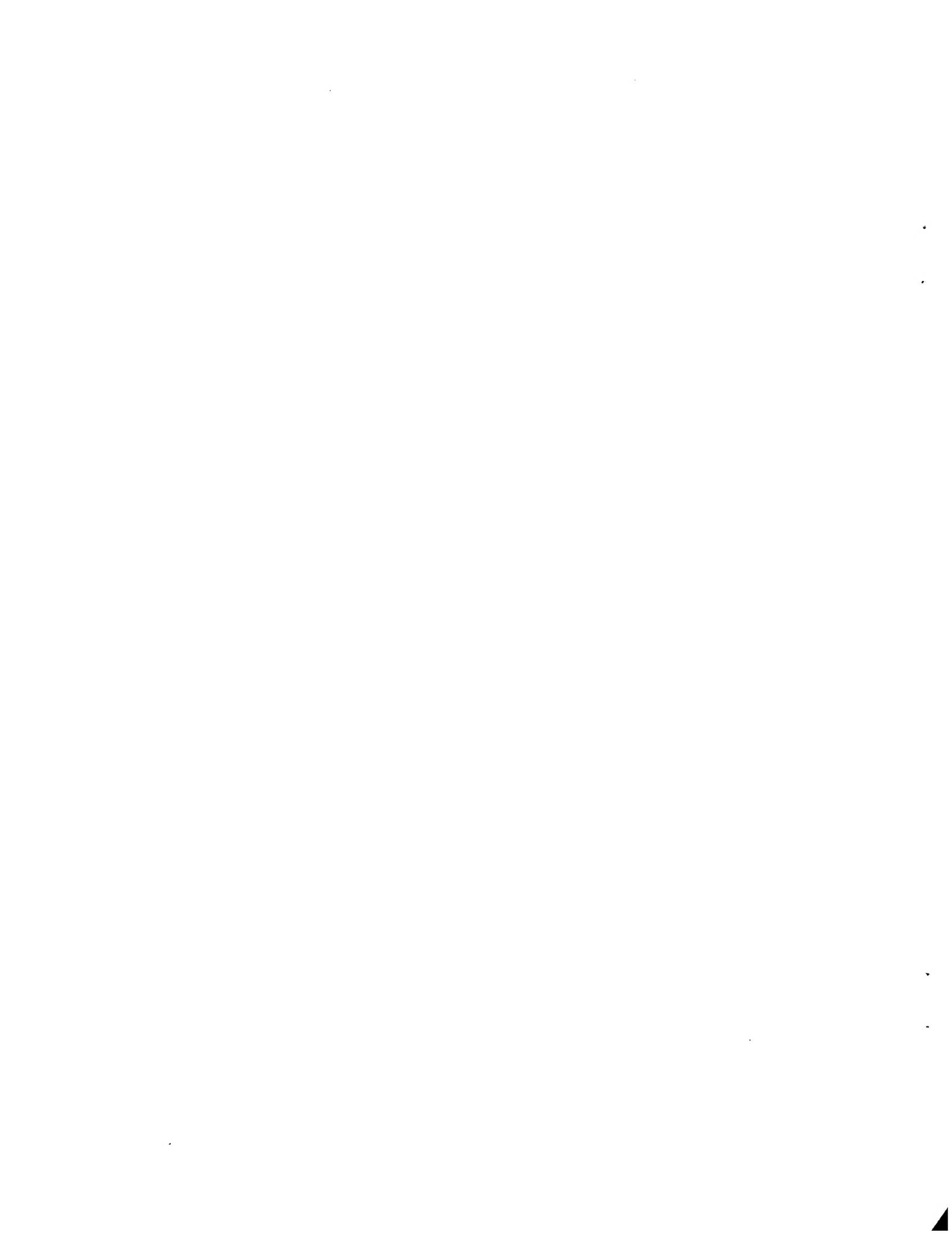
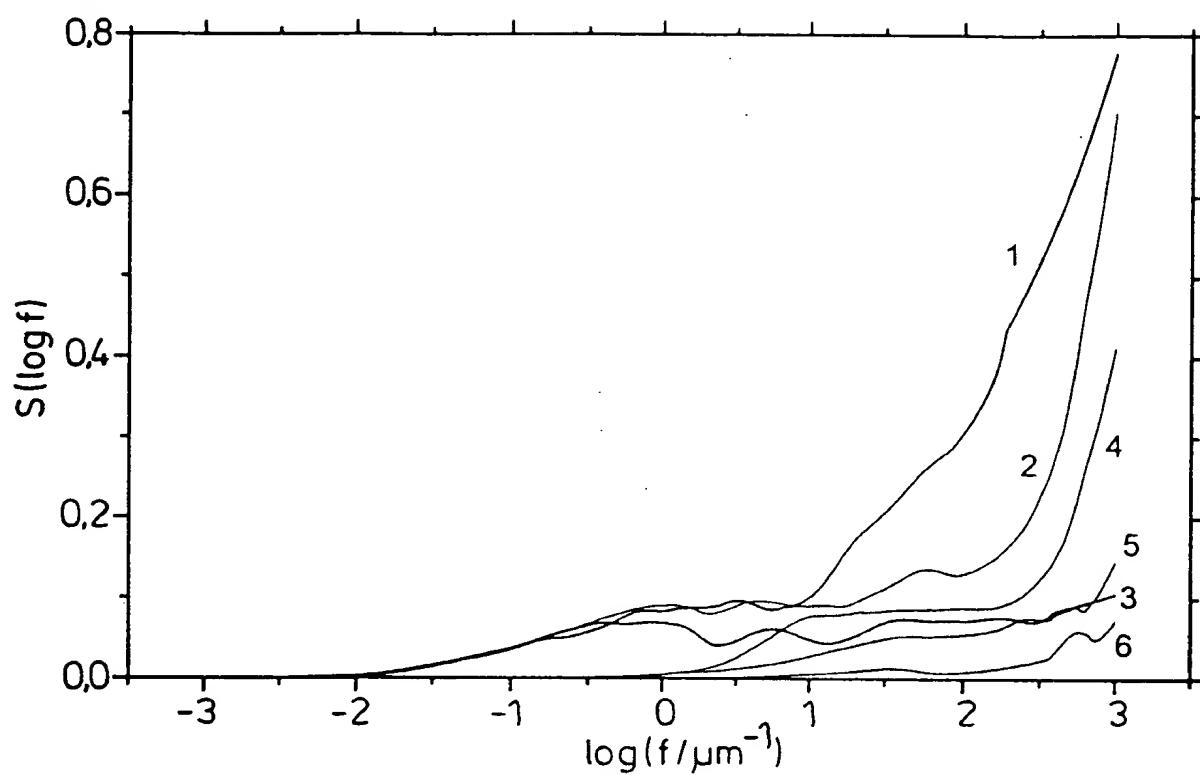
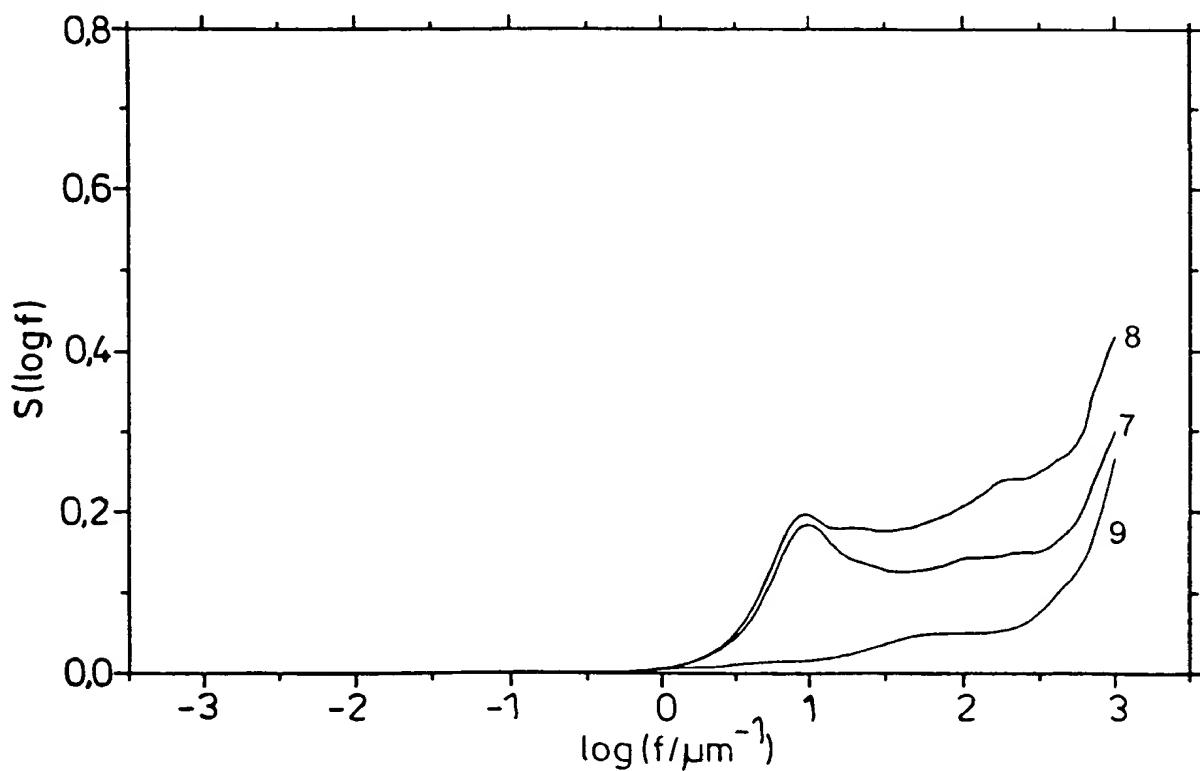
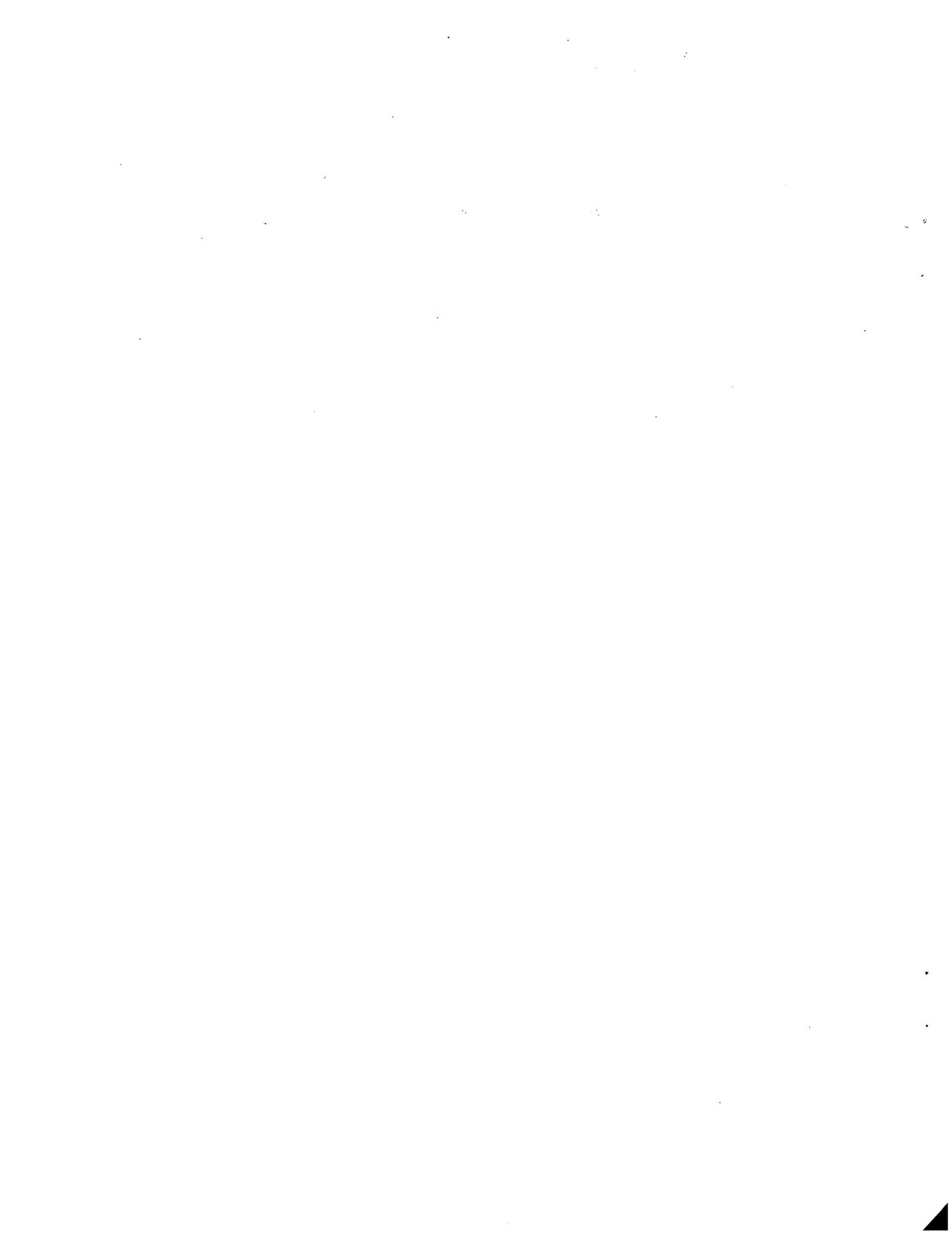


Fig. 5

- 3 / 6 -

**Fig. 6**



- 4 / 6 -

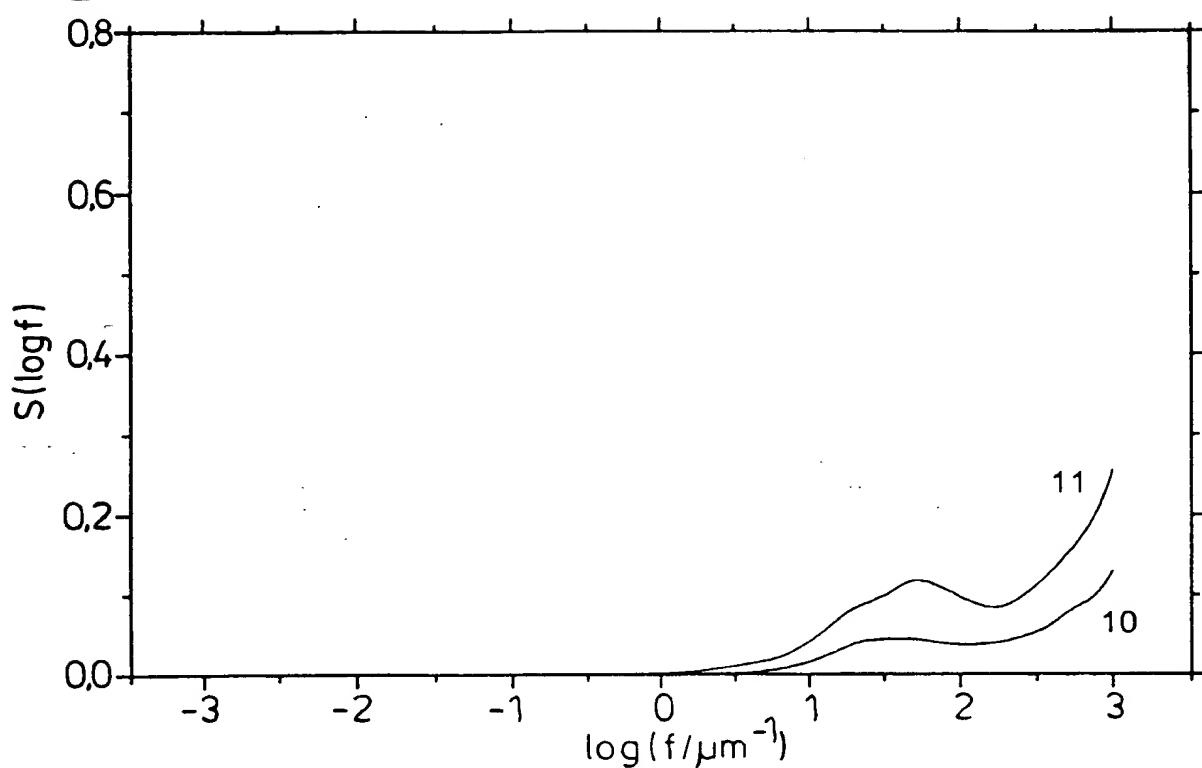
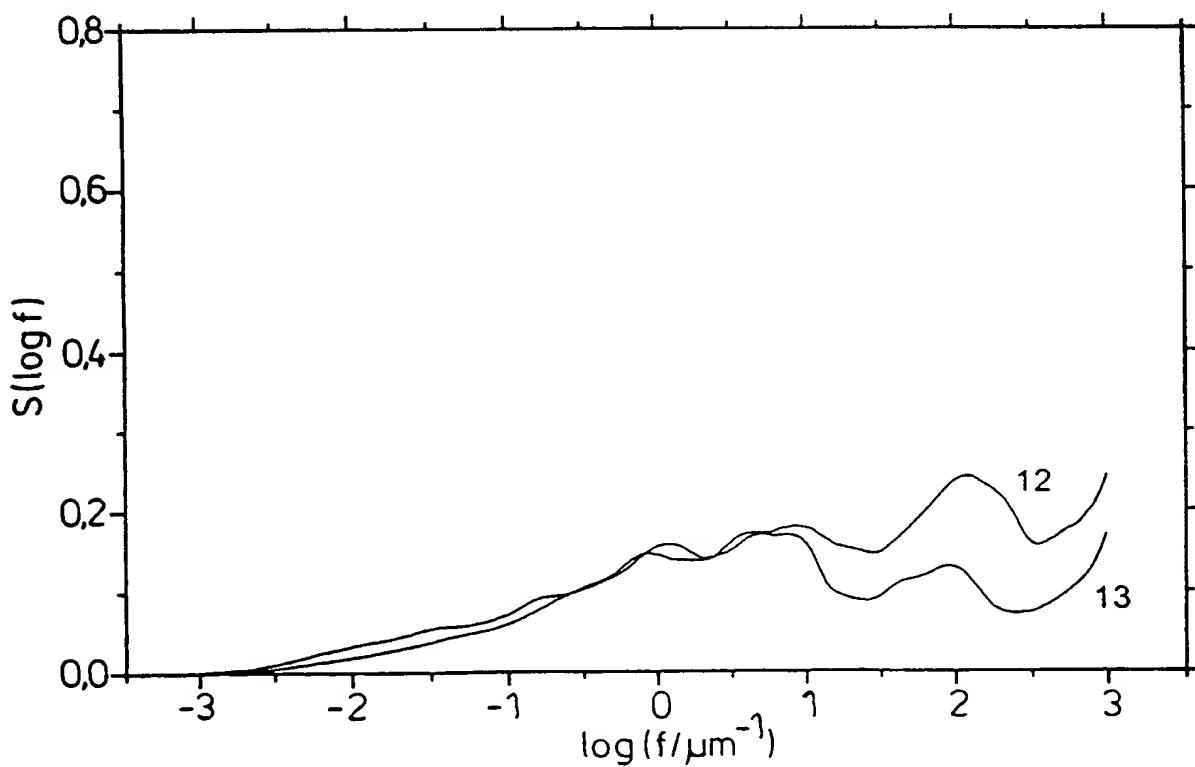
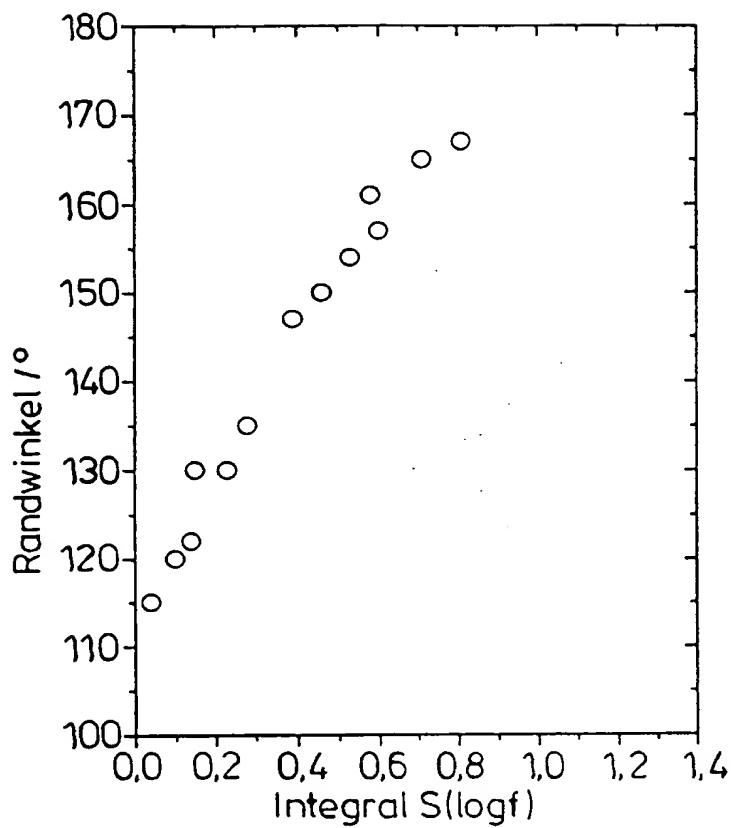
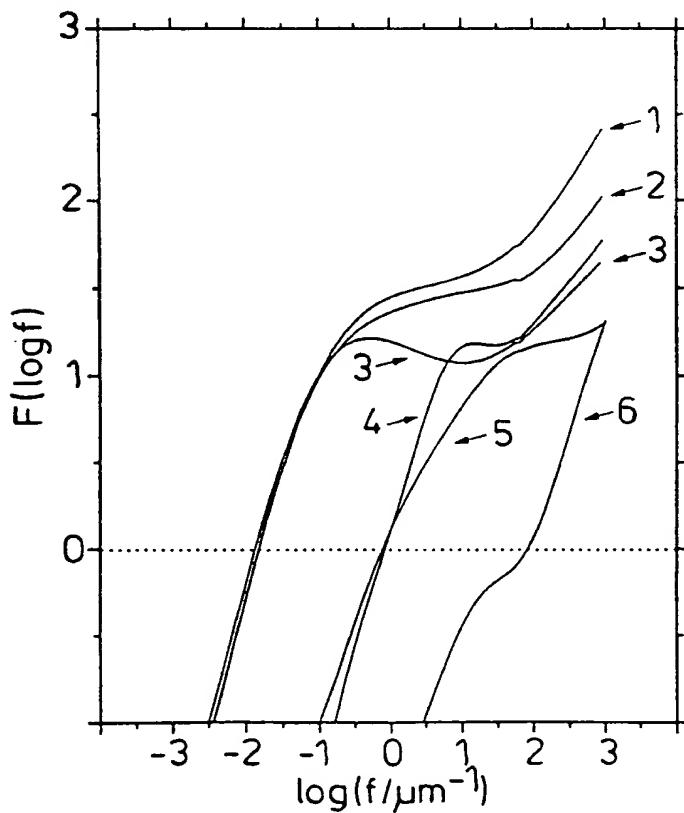
Fig. 7**Fig. 8**

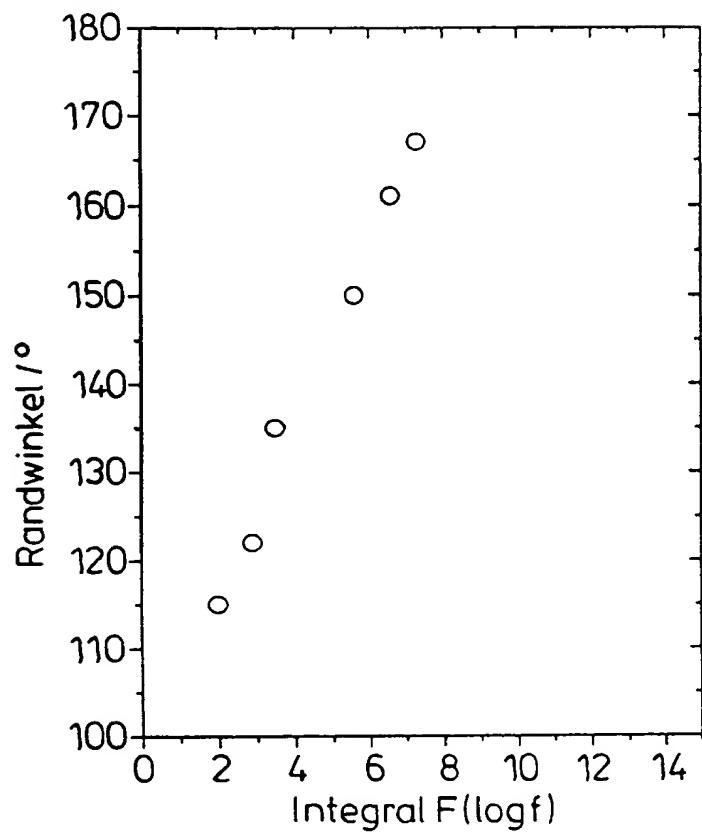


Fig. 9 - 5 / 6 -**Fig. 10**



- 6 / 6 -

Fig. 11





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No
PCT/EP 99/10322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 825 241 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE ;NTT ADVANCED TECHNOLOGY CORP (JP)) 25 February 1998 (1998-02-25) claims 1,2; examples 16,22,23; table 2 -----	1-3,5-7, 11-15
X	US 5 277 788 A (NITOWSKI GARY A ET AL) 11 January 1994 (1994-01-11) column 9; claim 1 -----	16
A	EP 0 754 738 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE) 22 January 1997 (1997-01-22) claim 1; figure 1B -----	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2000

Date of mailing of the international search report

09/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gregg, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/10322

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 12, 31 October 1998 (1998-10-31) -& JP 10 195348 A (KANSAI PAINT CO LTD), 28 July 1998 (1998-07-28) abstract ---	16
A	EP 0 795 592 A (WACKER CHEMIE GMBH) 17 September 1997 (1997-09-17) claim 1 ---	1, 16
A	RUPPE C ET AL: "Roughness analysis of optical films and substrates by atomic force microscopy" THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 288, no. 1, 15 November 1996 (1996-11-15), pages 8-13, XP004049513 ISSN: 0040-6090 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 9, 2 September 1991 (1991-09-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 88721, PRIME, KEVIN L. ET AL: "Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces" XP002138454 abstract & SCIENCE (WASHINGTON, D. C., 1883-) (1991), 252(5009), 1164-7, 1991, ---	1
A	D.W.HATCHETT ET AL: "ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT OF THE FREE ENERGY OF ABSORPTION OF N-ALKANETHIOLATES AT AG(111)" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 120, 11 February 1998 (1998-02-11), pages 1062-1069, XP002138453 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863 ---	
A	US 5 693 236 A (OKUMURA TOMOHIRO ET AL) 2 December 1997 (1997-12-02) cited in the application ---	
A	EP 0 476 510 A (NISSAN MOTOR) 25 March 1992 (1992-03-25) cited in the application ---	
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No
PCT/EP 99/10322

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15 February 1996 (1996-02-15) cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10322

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0825241	A 25-02-1998	CA 2213168 A		16-02-1998
		JP 11029722 A		02-02-1999
US 5277788	A 11-01-1994	NONE		
EP 0754738	A 22-01-1997	CA 2181521 A		20-01-1997
		JP 9087574 A		31-03-1997
JP 10195348	A 28-07-1998	NONE		
EP 0795592	A 17-09-1997	DE 19610111 A		18-09-1997
		JP 2965931 B		18-10-1999
		JP 10025297 A		27-01-1998
		US 5798429 A		25-08-1998
US 5693236	A 02-12-1997	JP 7316546 A		05-12-1995
EP 0476510	A 25-03-1992	JP 4124047 A		24-04-1992
WO 9604123	A 15-02-1996	AT 174837 T		15-01-1999
		AU 3165595 A		04-03-1996
		CZ 9700245 A		14-05-1997
		DE 59504640 D		04-02-1999
		EP 0772514 A		14-05-1997
		ES 2128071 T		01-05-1999
		HU 75807 A		28-05-1997
		JP 10507695 T		28-07-1998
		PL 318260 A		26-05-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 99/10322

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K3/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 825 241 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE ; NTT ADVANCED TECHNOLOGY CORP (JP)) 25. Februar 1998 (1998-02-25) Ansprüche 1,2; Beispiele 16,22,23; Tabelle 2 ---	1-3,5-7, 11-15
X	US 5 277 788 A (NITOWSKI GARY A ET AL) 11. Januar 1994 (1994-01-11) Spalte 9; Anspruch 1 ---	16
A	EP 0 754 738 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE) 22. Januar 1997 (1997-01-22) Anspruch 1; Abbildung 1B ---	1 -/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen. :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. Mai 2000

09/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gregg, N

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 12, 31. Oktober 1998 (1998-10-31) -& JP 10 195348 A (KANSAI PAINT CO LTD), 28. Juli 1998 (1998-07-28) Zusammenfassung ---	16
A	EP 0 795 592 A (WACKER CHEMIE GMBH) 17. September 1997 (1997-09-17) Anspruch 1 ---	1,16
A	RUPPE C ET AL: "Roughness analysis of optical films and substrates by atomic force microscopy" THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 288, Nr. 1, 15. November 1996 (1996-11-15), Seiten 8-13, XP004049513 ISSN: 0040-6090 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 9, 2. September 1991 (1991-09-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 88721, PRIME, KEVIN L. ET AL: "Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces" XP002138454 Zusammenfassung & SCIENCE (WASHINGTON, D. C., 1883-) (1991), 252(5009), 1164-7 ,1991, ---	1
A	D.W.HATCHETT ET AL: "ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT OF THE FREE ENERGY OF ABSORPTION OF N-ALKANETHIOLATES AT AG(111)" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., Bd. 120, 11. Februar 1998 (1998-02-11), Seiten 1062-1069, XP002138453 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863 ---	
A	US 5 693 236 A (OKUMURA TOMOHIRO ET AL) 2. Dezember 1997 (1997-12-02) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 476 510 A (NISSAN MOTOR) 25. März 1992 (1992-03-25) in der Anmeldung erwähnt ---	
		-/-

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15. Februar 1996 (1996-02-15) in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10322

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0825241 A	25-02-1998	CA 2213168 A	JP 11029722 A	16-02-1998 02-02-1999
US 5277788 A	11-01-1994	KEINE		
EP 0754738 A	22-01-1997	CA 2181521 A	JP 9087574 A	20-01-1997 31-03-1997
JP 10195348 A	28-07-1998	KEINE		
EP 0795592 A	17-09-1997	DE 19610111 A	JP 2965931 B	18-09-1997 18-10-1999
		JP 10025297 A		27-01-1998
		US 5798429 A		25-08-1998
US 5693236 A	02-12-1997	JP 7316546 A		05-12-1995
EP 0476510 A	25-03-1992	JP 4124047 A		24-04-1992
WO 9604123 A	15-02-1996	AT 174837 T		15-01-1999
		AU 3165595 A		04-03-1996
		CZ 9700245 A		14-05-1997
		DE 59504640 D		04-02-1999
		EP 0772514 A		14-05-1997
		ES 2128071 T		01-05-1999
		HU 75807 A		28-05-1997
		JP 10507695 T		28-07-1998
		PL 318260 A		26-05-1997

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESES**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts Le A 33 445	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des Internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 10322	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 22/12/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 24/12/1998
Annehmer BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al		

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

Darüber hinaus liegt Ihnen jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der Sprache ist die Internationale Recherche auf der Grundlage der Internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- Die Internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der Internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der Internationalen Anmeldung offenbarten Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die Internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- in der Internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der Internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der Internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Annehmer kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses Internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

- wie vom Annehmer vorgeschlagen
- weil der Annehmer selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 99/10322

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K3/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 825 241 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE ; NTT ADVANCED TECHNOLOGY CORP (JP)) 25. Februar 1998 (1998-02-25) Ansprüche 1,2; Beispiele 16,22,23; Tabelle 2 ---	1-3,5-7, 11-15
X	US 5 277 788 A (NITOWSKI GARY A ET AL) 11. Januar 1994 (1994-01-11) Spalte 9; Anspruch 1 ---	16
A	EP 0 754 738 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE) 22. Januar 1997 (1997-01-22) Anspruch 1; Abbildung 1B --- -/--	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolliert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
23. Mai 2000	09/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Gregg, N
--	---



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 99/10322

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 12, 31. Oktober 1998 (1998-10-31) -& JP 10 195348 A (KANSAI PAINT CO LTD), 28. Juli 1998 (1998-07-28) Zusammenfassung ---	16
A	EP 0 795 592 A (WACKER CHEMIE GMBH) 17. September 1997 (1997-09-17) Anspruch 1 ---	1,16
A	RUPPE C ET AL: "Roughness analysis of optical films and substrates by atomic force microscopy" THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 288, Nr. 1, 15. November 1996 (1996-11-15), Seiten 8-13, XP004049513 ISSN: 0040-6090 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 9, 2. September 1991 (1991-09-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 88721, PRIME, KEVIN L. ET AL: "Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces" XP002138454 Zusammenfassung & SCIENCE (WASHINGTON, D. C., 1883-) (1991), 252(5009), 1164-7 ,1991, ---	1
A	D.W.HATCHETT ET AL: "ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT OF THE FREE ENERGY OF ABSORPTION OF N-ALKANETHIOLATES AT AG(111)" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., Bd. 120, 11. Februar 1998 (1998-02-11), Seiten 1062-1069, XP002138453 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863 ---	
A	US 5 693 236 A (OKUMURA TOMOHIRO ET AL) 2. Dezember 1997 (1997-12-02) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 476 510 A (NISSAN MOTOR) 25. März 1992 (1992-03-25) in der Anmeldung erwähnt ---	
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 99/10322

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15. Februar 1996 (1996-02-15) in der Anmeldung erwähnt -----	

09/05/23
Translation
SD

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference Le A 33 445	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/10322	International filing date (<i>day/month/year</i>) 22 December 1999 (22.12.99)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 24 December 1998 (24.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09K 3/18		
Applicant SUNYX SURFACE NANOTECHNOLOGIES GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07 June 2000 (07.06.2000)	Date of completion of this report 28 February 2001 (28.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/10322

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

 the international application as originally filed. the description, pages 1-46, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____
pages _____, filed with the letter of _____ the claims, Nos. 1-26, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____
Nos. _____, filed with the letter of _____ the drawings, sheets/fig 1/11-11/11, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____
sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

 the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/10322

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	7, 16-26	YES
	Claims	1-6, 8-15	NO
Inventive step (IS)	Claims	7, 16-26	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Novelty:

EP-A-0 825 241 (D1; see page 1, lines 6-17; Tables 1 and 2; Examples 1, 16, 22 and 23; and Claims 1-5) discloses surfaces with ultraphobic properties and hydrophobic coatings with contact angles of up to 156°.

In Claim 1 of the application, surface hydrophobicity is not defined as usual in the prior art, by means of contact angles, but rather by means of an integral $S(\log f) \geq 0.5$ which characterises surface topography. The introduction of a new parameter which is not usual in the prior art for characterising a feature does not automatically establish the novelty of the claimed products. It is clear from the description, in particular the examples (see page 45, lines 11-14), that the new parameter takes the claimed value of ≥ 0.5 only at contact angles $> 150^\circ$. However, since such high contact angles have already been achieved in the cited prior art, it can be assumed that the surfaces disclosed in D1 must also possess the surface topographies defined in the claims and must



therefore be prejudicial to the novelty of the subject matter of Claims 1-6 and 8-15 (PCT Article 33(2)).

Novelty could be established if the claims were restricted to surface compositions which are not disclosed in D1. Such a system could be the alloy AlMg₃, in connection with the high contact angles defined in Claim 3.

Regarding US-A-5 277 788 (D2; see column 3, line 67; column 9, lines 1-14; and Claim 1), it should be noted that it shows water-proofing treatments by means of double anodisation which evidently fall under the method features defined in method Claim 16. D2 also appears to include the use of AlMg₃ alloys (see "AA 5042", column 9, line 13). However, D2 (column 3, line 67) also states that only contact angles of maximum 103-109° are achieved.

Consequently, novelty over D2 can be acknowledged in the subject matter of the application, in particular in the method as per Claim 16. However, since the method features of Claim 16 per se cannot be distinguished from D2, Claim 16 appears to lack an essential feature that would lead to the topography defined in Claim 1 and to contact angles of > 150°.

As a result, an objection under PCT Article 5 must be raised regarding Claim 16.

Claims 7 and 16-26 can be acknowledged to be novel.

2. Inventive step

The subject matter of Claims 7 and 16-26 appears to involve an inventive step over the known prior art.



VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

3. The curve numbering in the description and the figures appears to be inconsistent; see e.g. page 35, line 19; page 40, line 24; page 41, line 12; and page 42, lines 12 and 28.
4. Regarding the "propionate" mentioned on page 25, line 12, of the description, it is not clear whether it can really be considered amphoteric.



WDM

**VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS REC'D 02 MAR 2001**

PCT

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts Le A 33 445	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/10322	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 22/12/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 24/12/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation IPK C09K3/18		
Annehmer BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I Grundlage des Berichts
- II Priorität
- III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 07/06/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 28.02.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Ast, W Tel. Nr. +49 89 2399 8669





**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/10322

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):
Beschreibung, Seiten:

1-46 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-26 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/11-11/11 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/10322

Beschreibung, Seiten:
 Ansprüche, Nr.:
 Zeichnungen, Blatt:

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 7,16-26
	Nein: Ansprüche 1-6,8-15
Erforderliche Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 7,16-26
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-26
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

V:

1. Neuheit

EP-A-0 825 241 (1) vgl. S 1 Z 6-17, Tab. 1+2, Ex. 1,16,22,23, Ansprüche 1-5, offenbart Oberflächen mit ultraphoben Eigenschaften und hydrophoben Beschichtungen mit Kontaktwinkel bis 156° .

In Anspruch 1 der Anmeldung ist die Hydrophobie der Oberfläche nicht wie üblicherweise im Stand der Technik über Kontaktwinkel, sondern über ein die Oberflächentopographie charakterisierendes Integral $S(\log f) \geq 0.5$ definiert.

Die Einführung eines gegenüber dem Stand der Technik nicht üblichen, neuen Parameters zur Charakterisierung eines Merkmals führt nicht automatisch zur Herstellung der Neuheit der beanspruchten Produkte. Aus der Anmeldung insb. den Beispielen geht hervor (vgl. S 45 Z 11-14), daß nur bei Kontaktwinkeln $> 150^\circ$ der neue Parameter den anspruchsgemäßigen Wert ≥ 0.5 annimmt:

Da aber bereits im oben angegebenen Stand der Technik solche hohen Kontaktwinkel erreicht werden, ist zu schließen, daß auch die in (1) offenbarten Oberflächen die anspruchsgemäß definierten Oberflächentopographien aufweisen müssen und somit neuheitsschädlich für den beanspruchten Gegenstand gemäß Ansprüche 1-6,8-15 sein müssen (Art. 33(2) PCT).

Die Neuheit könnte dadurch hergestellt werden, daß auf solche Oberflächenzusammensetzungen beschränkt wird, die in (1) nicht offenbart sind. Ein solches System wäre in der Legierung AlMg₃ in Verbindung mit den hohen Kontaktwinkeln gemäß Anspruch 3 zu sehen.

Bezüglich US-A-5 277 788 (2) vgl. Sp 3 Z 67, Sp 9 Z 1-14, Anspruch 1, ist festzustellen, daß dort Hydrophobierungen durch zweifache Anodisierung bekannt sind, die offenbar unter die in Verfahrensanspruch 16 definierten Verfahrensmerkmale fallen. Auch scheint (2) den Einsatz von AlMg₃ Legierungen zu umfassen (vgl. "AA 5042", Sp 9 Z 13). Jedoch ist (2) vgl. Sp 3 Z 67 auch zu entnehmen, daß nur Kontaktwinkel von maximal $103\text{--}109^\circ$ erreicht werden. Somit kann dem Gegenstand der Anmeldung insb. dem Verfahren von Anspruch 16 die Neuheit gegenüber (2) zugestanden werden.

Da aber die Verfahrensmerkmale an sich von Anspruch 16 und (2) nicht unterscheidbar sind, scheint es dem Anspruch 16 an einem wesentlichen Merkmal zu mangeln, das zu der in Anspruch 1 definierten Topographie bzw. zu



Kontaktwinkel von $>150^\circ$ führt.

Insofern muß gegenüber Anspruch 16 ein Einwand gemäß Art 5 PCT gemacht werden.

Für die Ansprüche 7 und 16-26 kann die Neuheit anerkannt werden.

2. Erfinderische Tätigkeit

Der Gegenstand der Ansprüche 7 und 16-26 scheint gegenüber dem bekannten Stand der Technik auch auf einer erfinderischen Tätigkeit zu beruhen.

VIII:

3. Die Kurvenbezeichnung in Beschreibung und Figuren scheint inkonsistent zu sein, vgl z.B. S 35 Z 19, S 40 Z 24, S 41 Z 12, S 42 Z 12+28.
4. Für "Propionate" von S 25 Z 12 der Beschreibung ist nicht klar, ob es in der Tat als amphoteric gelten hat.



PATENT COOPERATION TREATY

PCT
**NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
 OF COPIES OF TRANSLATION
 OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
 EXAMINATION REPORT**
 (PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

WOLFF, Felix
 Kutzenberger & Wolff
 Theodor-Heuss-Ring 23
 50668 Köln
 ALLEMAGNE

17. AUG 2001

Date of mailing (day/month/year) 07 August 2001 (07.08.01)	
Applicant's or agent's file reference SY0006PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP99/10322	International filing date (day/month/year) 22 December 1999 (22.12.99)
Applicant SUNYX SURFACE NANOTECHNOLOGIES GMBH et al	

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

AU,CA,CN,JP,KP,KR,NZ,PL,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

AP,EA,EP,AE,AL,AM,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CH,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,
 GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,PT,RO,
 RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW,OA

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Charlotte ENGER Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/10322

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

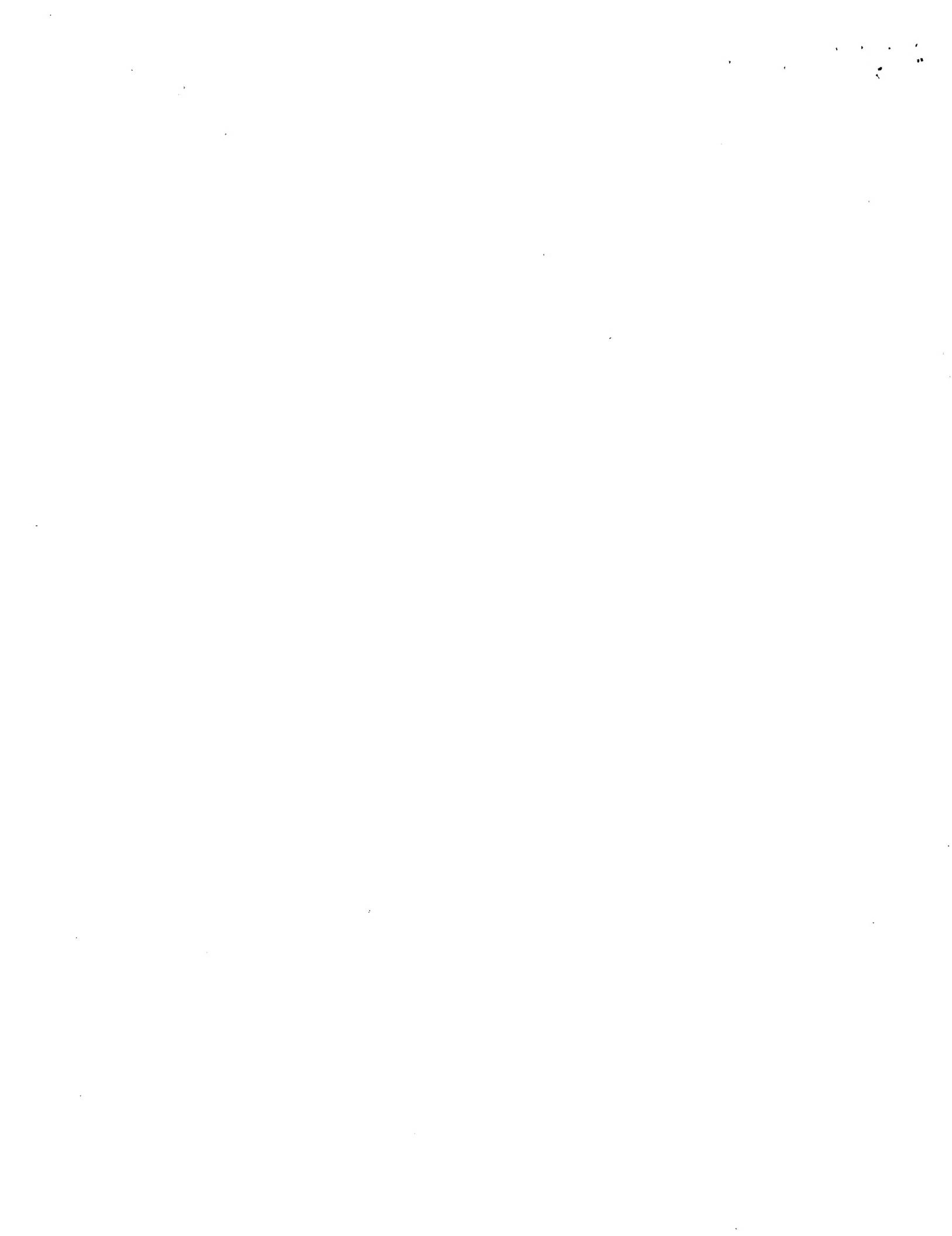
 the international application as originally filed. the description, pages 1-46, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____
pages _____, filed with the letter of _____ the claims, Nos. 1-26, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____
Nos. _____, filed with the letter of _____ the drawings, sheets/fig 1/11-11/11, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____
sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

 the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/10322

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	7, 16-26	YES
	Claims	1-6, 8-15	NO
Inventive step (IS)	Claims	7, 16-26	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**1. Novelty:**

EP-A-0 825 241 (D1; see page 1, lines 6-17; Tables 1 and 2; Examples 1, 16, 22 and 23; and Claims 1-5) discloses surfaces with ultraphobic properties and hydrophobic coatings with contact angles of up to 156°.

In Claim 1 of the application, surface hydrophobicity is not defined as usual in the prior art, by means of contact angles, but rather by means of an integral $S(\log f) \geq 0.5$ which characterises surface topography. The introduction of a new parameter which is not usual in the prior art for characterising a feature does not automatically establish the novelty of the claimed products. It is clear from the description, in particular the examples (see page 45, lines 11-14), that the new parameter takes the claimed value of ≥ 0.5 only at contact angles $> 150^\circ$. However, since such high contact angles have already been achieved in the cited prior art, it can be assumed that the surfaces disclosed in D1 must also possess the surface topographies defined in the claims and must



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 99/10322

therefore be prejudicial to the novelty of the subject matter of Claims 1-6 and 8-15 (PCT Article 33(2)).

Novelty could be established if the claims were restricted to surface compositions which are not disclosed in D1. Such a system could be the alloy AlMg₃, in connection with the high contact angles defined in Claim 3.

Regarding US-A-5 277 788 (D2; see column 3, line 67; column 9, lines 1-14; and Claim 1), it should be noted that it shows water-proofing treatments by means of double anodisation which evidently fall under the method features defined in method Claim 16. D2 also appears to include the use of AlMg₃ alloys (see "AA 5042", column 9, line 13). However, D2 (column 3, line 67) also states that only contact angles of maximum 103-109° are achieved.

Consequently, novelty over D2 can be acknowledged in the subject matter of the application, in particular in the method as per Claim 16. However, since the method features of Claim 16 per se cannot be distinguished from D2, Claim 16 appears to lack an essential feature that would lead to the topography defined in Claim 1 and to contact angles of > 150°.

As a result, an objection under PCT Article 5 must be raised regarding Claim 16.

Claims 7 and 16-26 can be acknowledged to be novel.

2. Inventive step

The subject matter of Claims 7 and 16-26 appears to involve an inventive step over the known prior art.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 99/10322**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

3. The curve numbering in the description and the figures appears to be inconsistent; see e.g. page 35, line 19; page 40, line 24; page 41, line 12; and page 42, lines 12 and 28.
4. Regarding the "propionate" mentioned on page 25, line 12, of the description, it is not clear whether it can really be considered amphoteric.



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference Le A 33 445	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/10322	International filing date (day/month/year) 22 December 1999 (22.12.99)	Priority date (day/month/year) 24 December 1998 (24.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09K 3/18		
Applicant SUNYX SURFACE NANOTECHNOLOGIES GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07 June 2000 (07.06.2000)	Date of completion of this report 28 February 2001 (28.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

29